This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

600038048T

G. 13. D. 7.

E. BIBL. RADCL.

(9)

PRINCIPES

DE CHIMIE

PRINCIPES

DE CHIMIE

DU MÊME AUTEUR

—

COURS DE PHILOSOPHIE CHIMIQUE. De la Constitution de la Matière. Leçon faite le 5 janvier 1866 à l'École pratique de la Faculté de Médecine. In-8 de 16 pages. . . . . 75 c.

MANUEL PRATIQUE DE MÉDECINE LÉGALE, par MM. LEGRAND DU SAULLE médecin de Bicêtre, ORTOLAN, professeur à la Faculté de Droit de Paris, suivi d'un Précis de Chimie légale, par A. NAQUET, professeur agrégé de la Faculté de Médecine de Paris. Paris, 1868. 1 vol. in-18 de 600 pages.

ESSAIS SUR LA PHARMACIE ET LA MATIÈRE MÉDICALE DES CHINOIS, par J. O. DEBEAUX, pharmacien major de 2e classe. In-8 de 120 pages.. 3 fr. 50

DES QUINQUINAS, par G. P. PLANCHON, professeur à l'École de pharmacie de Paris. In-8 de 150 pages. . . . . 3 fr. 50

LE MICROSCOPE. Manuel à l'usage des Étudiants, par le Dr H. FREY, professeur. Traduit de l'allemand par PAUL SPIELLMANN. 1 vol. in-18 avec 62 fig. dans le texte.. . . . . 4 fr.

TRAITÉ COMPLET DE LA CULTURE DE L'OPIUM INDIGÈNE, précédé de la possibilité pratique et de la nécessité de l'obtenir en France, par ALPHONSE ODEPH, pharmacien-chimiste. In-18 de 145 pages. . . . . 2 fr

---

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

PRINCIPES
DE CHIMIE

FONDÉE

SUR LES THÉORIES MODERNES

PAR

A. NAQUET

PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS
EX-PROFESSEUR A L'INSTITUT TECHNIQUE DE PALERME
MEMBRE DU CONSEIL DE PERFECTIONNEMENT DE PALERME

DEUXIÈME ÉDITION

REVUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE

TOME SECOND

PARIS

F. SAVY, LIBRAIRE-ÉDITEUR

24, RUE HAUTEFEUILLE, 24

1867

Tous droits réservés.

PRINCIPES
DE CHIMIE
FONDÉE SUR LES THÉORIES MODERNES

TROISIÈME PARTIE
CHIMIE ORGANIQUE

GÉNÉRALITÉS

Aux débuts de la chimie, on savait détruire et reconstituer la plupart des composés minéraux jusqu'alors connus ; il n'en était plus de même lorsqu'il s'agissait des principes extraits des corps vivants. Ici, on reconnaissait encore des combinaisons définies (principes immédiats), mais on ne pouvait les produire synthétiquement à l'aide des éléments. On crut que la vie était nécessaire à leur formation, et on les considéra comme absolument distincts des composés minéraux. De là la distinction de la chimie en chimie minérale et chimie organique.

A mesure, cependant, que la science progressa, on reconnut que la plus parfaite identité régnait entre les réactions de la chimie organique et celles de la chimie minérale. On put, en introduisant des éléments nouveaux dans les composés organiques, en agissant sur ces derniers par oxydation, réduction, substitution, etc., obtenir

des corps dont on ne trouvait aucune trace dans les êtres vivants. Plus tard encore on obtint un des principes de l'urine, l'urée, à l'aide des cyanates et des sels ammoniacaux, qui tous deux peuvent être préparés au moyen des éléments. La barrière qui séparait les deux chimies était franchie. On pouvait concevoir l'espérance de préparer un jour synthétiquement tous les produits organiques. Cette espérance a été en grande partie réalisée par les remarquables travaux de MM. Kolbe, Berthelot, Wurtz, Kékulé, Cannizzaro, Perkins, Duppa, Maxwell Simpson, Harnitzky, Lippmann..., etc. Il n'y a donc plus aujourd'hui deux chimies distinctes; il n'y a plus qu'une seule chimie, dans laquelle rentre l'étude des composés dits organiques.

En réalité, la chimie dite organique n'est autre que cette partie de la chimie qui étudie la série des composés du carbone. En bonne règle, nous aurions dû étudier cette série après le carbone, comme nous avons étudié celle des combinaisons fournies par les autres éléments après chacun d'eux.

Toutefois, nous nous sommes écartés ici de la voie logique pour rentrer dans les errements du passé; la raison en est simple :

Le carbone entre dans un nombre de composés tellement grand que leur étude demande au moins autant d'espace que celle des composés formés par tous les autres éléments réunis. De plus, les combinaisons dans lesquelles entre le carbone atteignent souvent à un grand degré de complication. On y rencontre des radicaux qui font les uns fonction de métaux, les autres fonction de métalloïdes. En un mot, la série des composés carbonés est presque impossible à comprendre si l'on n'a au préalable étudié tous les autres corps simples et les composés qu'ils forment.

Faire rentrer la chimie organique dans la chimie minérale conviendrait à un livre uniquement destiné à ceux qui savent, mais ne peut convenir dans un ouvrage qui s'adresse à tous.

Nous avons donc conservé la division de la chimie en minérale et organique, en nous bornant à montrer que cette division est tout artificielle et faite seulement pour les besoins de l'étude, mais qu'elle ne répond à rien de réel.

Avant d'entrer en matière, nous devons toutefois établir une distinction très-importante. On ne saurait confondre les corps organiques avec les corps organisés. Les corps organiques, quelle que soit leur origine, sont comme nous venons de le dire, des corps qui

jouissent de toutes les propriétés des combinaisons définies. Solides, ils cristallisent; liquides, ils présentent un point d'ébullition constant; ils ne se distinguent en aucune manière des composés minéraux.

Les corps organisés, au contraire, sont toujours constitués par le mélange d'un grand nombre de composés. Ils ne présentent jamais de structure cristalline, mais bien une structure fibreuse ou cellulaire. Ils ne peuvent point changer d'état sans se détruire. Enfin, tous sont ou ont été doués de vie. Ce sont des organes ou des portions d'organes dont le chimiste ne réalisera jamais la synthèse, quelque parfaits que soient ses moyens d'action.

L'étude des corps organisés n'appartient pas au domaine de la chimie, mais bien à celui de la biologie. Si, en ce point, la biologie se rapproche de la chimie, c'est uniquement pour lui emprunter des lumières comme la chimie elle-même en emprunte à la physique, et la physique aux mathématiques, sans cesser d'être chacune des sciences distinctes. C'est uniquement parce que cette distinction n'a point encore pénétré partout que l'on trouve dans presque tous les traités de chimie des articles consacrés au sang, aux muscles, etc., articles qui ne devraient figurer que dans les traités de biologie.

ANALYSE ORGANIQUE

L'analyse organique peut se poser deux problèmes à résoudre. Ou bien, un mélange de divers corps organiques étant donné, elle cherche à les séparer les uns des autres sans les altérer. C'est alors l'analyse immédiate; ou bien, un composé défini étant obtenu pur, elle a pour but de déterminer la nature et la quantité des éléments qui entrent dans sa composition. C'est alors l'analyse élémentaire.

Analyse immédiate. On peut avoir un mélange de substances solides et fixes, de substances liquides volatiles ou non, de substances solides volatiles et de gaz.

Si les solides et les gaz ne se dissolvent point dans les liquides, on opérera d'abord la séparation mécanique de ces corps pour appliquer ensuite à chaque espèce les méthodes de séparation appropriées.

Si, au contraire, les substances solides et les gaz sont dissous dans les liquides, on devra d'abord soumettre la masse à la distillation. Sous l'influence de la chaleur, on éliminera d'abord les gaz, que l'on

recueillera sur le mercure; puis le liquide passera à la distillation, et, enfin, la matière fixe restera dans le vase distillatoire.

Si le mélange renferme un corps solide volatil, celui-ci passera à la distillation en même temps que les liquides, et devra être ensuite séparé de ces derniers par les procédés qui permettent d'extraire d'un liquide donné les divers principes définis qu'il renferme.

Enfin, si l'on avait un mélange de substances solides et liquides qui ne fussent volatiles ni les unes ni les autres, on devrait leur appliquer une méthode d'analyse commune. Il ne faut pas se dissimuler d'ailleurs que, dans ce dernier cas, la séparation des divers composés définis que contient le mélange est chose toujours fort difficile et quelquefois impossible.

Séparation des composés définis contenus dans un mélange de corps solides. — On fait d'abord agir successivement sur la matière les différents dissolvants neutres, tels que l'eau, l'alcool, l'éther, l'esprit-de-bois, le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme. Ces liquides dissolvent chacun certaines substances et en laissent d'autres comme résidu ; ils ont, de plus, l'avantage de n'en altérer aucune.

Lorsqu'on a ainsi divisé la matière en un certain nombre de parties distinctes, on soumet de nouveau chacune de ces parties à l'action des différents dissolvants neutres. Ainsi le résidu de la dissolution aqueuse sera soumis à l'action de l'alcool, de l'éther, etc. On ne s'arrête dans ces diverses opérations que lorsqu'on reconnaît que les divers produits obtenus ont tous une composition définie. (Nous verrons plus loin à quels caractères la pureté d'un composé peut être reconnue.)

Souvent, bien que solubles à différents degrés, dans les divers liquides neutres, les substances qui constituent un mélange sont toutes solubles ou toutes insolubles dans chacun d'eux pris isolément. On a alors recours à la dissolution fractionnée ou à la cristallisation fractionnée.

La dissolution fractionnée consiste dans l'action successive de quantités d'un même liquide dont chacune soit insuffisante pour dissoudre en totalité la masse soumise à son action. Il arrive alors que les substances les plus solubles s'accumulent dans les premières solutions et les parties les moins solubles dans les dernières. En évaporant les solutions et soumettant de nouveau les résidus à des traitements semblables on finit par séparer les divers principes que le mélange renfermait. Pour fixer les idées, supposons un mélange de

deux corps A et B. Supposons de plus que 100 gr. d'eau puissent dissoudre 50 gr. de A et 25 gr. de B. Enfin, admettons que A et B se trouvent mélangés par parties égales. Voyons maintenant ce qui arriverait si l'on faisait agir des poids successifs d'eau égaux à 50 gr. jusqu'à la disparition des 200 gr. de matière.

Chaque 50 gr. d'eau dissoudraient 25 gr. de A et 12gr,50 de B. Si bien qu'après avoir renouvelé 4 fois le liquide on aurait éliminé la totalité du corps A, tandis qu'il resterait 50 gr. de B à l'état de pureté.

On peut aussi évaporer la solution d'un mélange de corps solides et séparer les cristaux au fur et à mesure qu'ils se produisent. Les matières les moins solubles cristallisent au début et les plus solubles à la fin. En réitérant un grand nombre de fois ces cristallisations on arrive à effectuer la séparation désirée; il est très-utile dans ce cas d'examiner avec soin les divers dépôts cristallins. Lorsque les cristaux obtenus paraissent homogènes, on a lieu de supposer la substance pure.

Lorsque tous les dissolvants neutres laissent un résidu insoluble, on fait agir sur celui-ci : 1° les acides minéraux dilués, 2° les bases. On transforme ainsi les acides et les bases organiques en sels solubles dans l'eau; en appliquant ensuite à ces sels les méthodes des dissolutions ou des cristallisations fractionnées et en en séparant les acides ou les bases, on obtient ces derniers corps à l'état de pureté.

Lorsque les acides ou les bases dont les éléments se trouvent en dissolution peuvent être précipités par des réactifs appropriés, on réussit à en faire l'analyse immédiate en opérant la précipitation par des quantités de réactifs successives et insuffisantes chacune pour tout précipiter; les sels les moins stables sont précipités les premiers, ceux qui sont plus stables le sont ensuite. En appliquant cette méthode aux sels de l'acide margarique et répétant une quarantaine de fois ces précipitations fractionnées, M. Heintz est parvenu à montrer que ce corps n'est point un principe défini, mais bien un mélange de deux autres acides.

Séparation des composés définis contenus dans un mélange de corps liquides. — Comme les liquides ne se mêlent pas toujours entre eux en toutes proportions, on pourrait souvent leur appliquer la méthode des dissolutions fractionnées, c'est même la seule à laquelle on puisse avoir recours si le liquide n'est pas volatil. Toutefois, comme ici on ne peut s'aider de la forme cristalline pour juger de la

pureté des substances, ce procédé présente de grandes difficultés.

Lorsque les liquides distillent sans décomposition, on a recours à la méthode des distillations fractionnées. Cette méthode repose sur ce fait que tous les liquides purs ont un point d'ébullition constant, tandis que les mélanges de divers liquides commencent à bouillir à une température qui s'élève ensuite à mesure que la distillation s'opère. En recueillant à part les produits qui ont distillé entre des limites de température rapprochées et soumettant ces derniers de nouveau à la distillation fractionnée, on parvient souvent à séparer les uns des autres des liquides dont les points d'ébullition sont différents. Cette méthode, pour être employée avec succès, exige que les liquides mélangés aient des points d'ébullition distants d'une trentaine de degrés au moins et que le chimiste puisse disposer d'une assez grande quantité de mélange.

Il arrive parfois que deux liquides mélangés, bien que ne réagissant pas chimiquement, exercent cependant l'un sur l'autre une action physique qui s'oppose à leur séparation par distillation fractionnée. Le mélange présente alors un point d'ébullition constant.

Les composés organiques commençant ordinairement à se décomposer vers 400°, on ne peut guère espérer appliquer la distillation fractionnée à des liquides qui bouillent au-dessus de cette température. On peut toutefois étendre le champ de cette opération en distillant sous une basse pression, parce qu'on abaisse ainsi notablement le point d'ébullition des liquides.

La distillation fractionnée dans le vide s'opère dans l'appareil représenté figure 37.

Le liquide à distiller est placé dans un ballon à parois résistantes dont le goulot est hermétiquement fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous. L'un de ces trous porte un thermomètre, dans l'autre s'engage un tube abducteur. Ce tube est uni, à l'aide d'un caoutchouc très-serré, à un tube semblable qui conduit les vapeurs dans un tube de verre épais servant de récipient. Ce récipient est également fermé par un bouchon de caoutchouc à deux ouvertures. Un tube de dégagement engagé dans une de ces ouvertures est mis en communication au moyen d'un caoutchouc et d'un autre tube de verre avec un grand ballon. Après ce ballon on place un flacon rempli de pierre ponce imbibée d'une solution de potasse caustique. Le tube qui amène les gaz plonge jusqu'au fond de ce flacon afin que les vapeurs acides ou les produits chlorés qui se dégagent

quelquefois pendant la distillation soient absorbés et n'altèrent pas la machine.

Le tube abducteur qui donne issue aux gaz de ce dernier flacon est uni à l'aide d'un bon bouchon à une tubulure en laiton à laquelle est mastiqué un long tube de caoutchouc. Ce tube renferme dans son intérieur un fil de cuivre roulé en spirale afin que ses parois ne s'affaissent pas sous l'influence de la pression atmosphérique pendant qu'on fait le vide. Enfin le tube de caoutchouc se termine par un robinet de laiton auquel il est mastiqué et qui se visse sur la machine pneumatique.

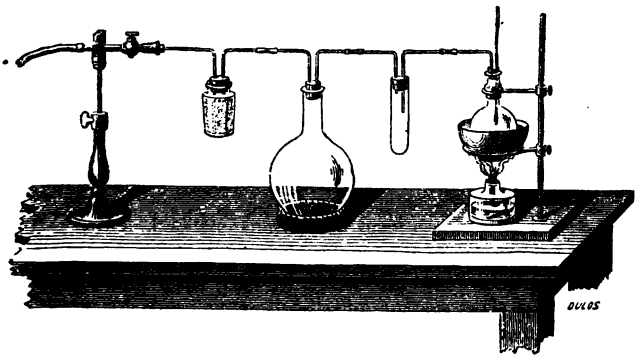


Fig. 37.

Le ballon qui renferme la substance est généralement chauffé au bain d'huile à l'aide d'une lampe à alcool. Quant au second ballon, il n'est pas rigoureusement nécessaire, mais il est utile. En augmentant la capacité dans laquelle on fait le vide, il sert à rendre moins sensibles les différences de pression résultant de la rentrée de l'air, à laquelle on ne saurait jamais s'opposer d'une manière absolue. On doit, du reste, pomper de temps à autre pendant toute la durée de l'opération, afin de maintenir la pression constante.

A la méthode des distillations fractionnées on doit ajouter celle des saturations fractionnées qui peut rendre de vrais services lorsque le liquide est acide ou basique.

Si à un mélange de deux acides volatils on ajoute une quantité de base insuffisante pour tout saturer, l'acide le plus énergique se sature le premier. Si l'on emploie plus de base qu'il n'en faut pour le

saturer complétement une portion du deuxième acide se sature aussi et quand on soumet le mélange à la distillation, la partie non saturée du deuxième acide distille seule et se trouve ainsi isolée à l'état de pureté.

Si, au contraire, on emploie moins de base qu'il n'en faut pour saturer l'acide le plus énergique, une partie seulement de ce dernier se sature, mais il n'entre pas en combinaison la plus petite quantité de l'autre. En distillant, on recueille un mélange des deux acides, et il reste dans le vase distillatoire un sel parfaitement pur de l'acide le plus énergique.

On voit qu'une seule opération donne l'un des produits à l'état de pureté, et qu'avec deux opérations successives on peut les isoler l'un et l'autre. Il suffit, en effet, pour cela de soumettre le mélange qui reste après la première saturation fractionnée à une saturation fractionnée nouvelle.

Ce procédé d'analyse immédiate peut encore être appliqué aux alcaloïdes volatils : il faut alors opérer avec un acide au lieu d'opérer avec une base.

Séparation des gaz. — Nous ne pouvons entrer dans le détail des procédés qui servent à faire l'analyse immédiate des gaz, nous dirons cependant qu'on ne peut plus guère ici faire usage de moyens physiques, et que c'est surtout en absorbant les divers gaz par des réactifs appropriés qu'on parvient à les séparer.

Le protochlorure de cuivre dissous dans l'ammoniaque, l'acide sulfurique de Saxe, la potasse, le brome, le sulfate de fer au minimum, le permanganate de potasse, le phosphore, sont les réactifs les plus usités.

Le protochlorure de cuivre ammoniacal absorbe l'oxygène, qu'il ne perd plus, l'oxyde de carbone, qu'il abandonne de nouveau par l'ébullition ; et certains carbures d'hydrogène comme l'acétylène ou l'allylène. Il forme avec ces derniers des composés solides insolubles, qu'on peut séparer par le filtre, et d'où le gaz primitif se dégage ensuite à l'état de liberté sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique de Saxe et le brome absorbent certains hydrogènes carbonés. Avec le brome, ceux-ci forment des produits liquides que l'on peut séparer par la méthode des distillations fractionnées.

La potasse absorbe l'anhydride carbonique; le sulfate de fer et le

permanganate de potasse absorbent le bioxyde d'azote, et le phosphore absorbe l'oxygène.

Caractères qui servent a déterminer si une matière organique peut être envisagée comme une espèce. — Quand la substance est solide, on reconnaît sa pureté aux caractères suivants :

1° Si elle est susceptible de fondre, la température reste constante pendant tout le temps que dure la fusion ;

2° Si elle cristallise, ses cristaux sont tous parfaitement homogènes ;

3° Lorsqu'on la soumet à l'action de divers dissolvants, ou elle refuse de se dissoudre ou elle se dissout en totalité, pourvu que l'on emploie une quantité suffisante de liquide ;

4° Lorsqu'on la divise en plusieurs parties à l'aide des dissolutions fractionnées, les poids des divers résidus provenant de l'évaporation de quantités égales du dissolvant sont égaux ; de plus, ces divers résidus présentent les mêmes caractères physiques, et l'analyse élémentaire leur assigne la même composition.

Quand la substance est liquide, elle présente un point d'ébullition constant ; toutefois, comme nous l'avons dit plus haut, la constance du point d'ébullition ne suffit pas pour que l'on puisse affirmer qu'une substance constitue une espèce définie, puisque certains mélanges jouissent de cette propriété, il faut que cette constance existe sous toutes les pressions. En effet, on observe que le rapport entre les tensions des vapeurs de deux liquides change avec la température. Comme en abaissant la pression on abaisse par cela même la température d'ébullition, le rapport entre les forces élastiques des vapeurs des liquides mélangées change et avec lui les quantités de chacun d'eux qui distillent. Il en résulte qu'on peut séparer par la distillation dans le vide des liquides qui, à la pression normale, forment un mélange dont le point d'ébullition est constant.

Analyse élémentaire. — L'analyse élémentaire a pour objet de déterminer les proportions des divers éléments simples qui entrent dans la composition d'un corps organique. Tous les composés organiques contenant du carbone et presque tous de l'hydrogène, le dosage de ces deux corps ou tout au moins de l'un d'eux est toujours nécessaire. En outre, on a souvent à doser le chlore, le brome, l'iode, l'azote, le phosphore, l'arsenic, le soufre et les métaux, nous passerons successivement en revue ces divers dosages.

1° Dosage du carbone et de l'hydrogène. Ce dosage est fondé sur la propriété que possèdent soit le chromate de plomb, soit l'oxyde de cuivre de brûler les substances organiques en se désoxydant eux-mêmes. Dans cette combustion, l'hydrogène de la substance organique passe à l'état d'eau et le carbone à l'état d'anhydride carbonique. On recueille ces corps dans des appareils préalablement tarés et l'on en détermine le poids, duquel on déduit celui du carbone et de l'hydrogène.

Cette analyse exige des précautions assez minutieuses. On doit commencer par chauffer l'oxyde de cuivre au rouge, afin de détruire les poussières organiques qui pourraient s'y être déposées, et d'en éliminer l'eau hygrométrique, puis pendant qu'il est encore chaud, on l'enferme dans un vase bien propre et bien sec que l'on bouche hermétiquement et dans lequel il peut se refroidir sans absorber l'humidité. Généralement, on agite d'abord deux ou trois fois ce vase avec de l'oxyde de cuivre chaud que l'on rejette ensuite, et ce n'est qu'après ces opérations préliminaires qu'on le remplit. Ce lavage à l'oxyde de cuivre a pour but de dessécher complétement le vase et d'en chasser toutes les poussières.

D'autre part, on prend un tube de verre peu fusible, de 0m,65 de longueur, et de 1 centimètre et demi de diamètre environ. On donne à ce tube la forme représentée dans la figure 38, en l'étirant à l'une de ses extrémités. Ce tube doit être essuyé intérieurement avec du papier Joseph, puis lavé avec de l'oxyde de cuivre chaud, puis enfin bouché avec soin jusqu'au moment de l'analyse.

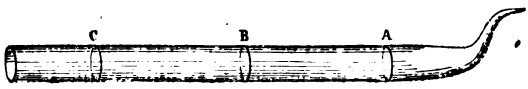


Fig. 38.

D'un autre côté, on prépare la substance à analyser. Si celle-ci est solide, on la pulvérise et on la dessèche dans une petite étuve chauffée à 100°, jusqu'à ce qu'on n'observe plus de perte de poids dans deux pesées successives. On en remplit alors un petit tube de verre bien sec que l'on bouche et que l'on pèse exactement.

Cela fait, on verse dans le grand tube à analyse une certaine quantité d'oxyde de cuivre, jusqu'en A par exemple, puis, débouchant le petit tube qui renferme la substance, on fait tomber cette der-

nière dans le grand tube. On ajoute de nouveau de l'oxyde de cuivre et, à l'aide d'une longue tringle de cuivre, dont la partie inférieure est contournée en spirale, on mêle la substance avec cet oxyde, de façon que le mélange occupe à peu près l'espace compris sur le dessin entre A et B; enfin, depuis B jusqu'en C, on remplit le tube d'oxyde de cuivre pur, après quoi on le bouche hermétiquement.

On pèse ensuite le petit tube qui contenait d'abord la substance. En défalquant son poids de celui qu'il avait lorsqu'il était plein, on trouve le poids de la matière à analyser.

Puis on entoure le tube à analyse d'une feuille de clinquant, afin que la chaleur ne le déforme pas trop, et, à sa partie antérieure, on le ferme par un bon bouchon, à l'aide duquel on le met en communication avec les appareils condensateurs destinés à absorber l'eau et l'anhydride carbonique.

L'appareil destiné à absorber l'eau se compose d'un tube en U plein de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, ou de chlorure de calcium desséché, ou de l'une de ces substances dans une branche, et de l'autre dans l'autre branche. Pour que ce tube serve plusieurs fois, au lieu de placer en haut de chaque branche un simple tube recourbé destiné à amener et à emmener les gaz, on y adapte d'un côté un tube dans lequel est soufflée une petite boule. La plus grande partie de l'eau se condense alors dans la boule, dont on peut l'expulser à la fin de l'analyse, et les corps desséchants conservent leur puissance. L'appareil prend ainsi la forme indiquée dans la figure 39. L'extrémité qui porte la boule est mise en communication avec le tube à analyser par l'intermédiaire d'un bouchon.

L'appareil qui est destiné à absorber l'anhydride carbonique se compose de deux tubes.

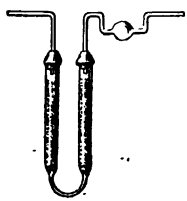


Fig. 39.

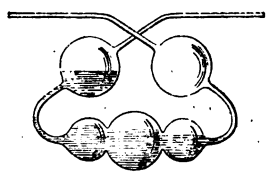


Fig. 40.

Le premier, nommé tube de Liebig, a la forme représentée dans la figure 40; il renferme une solution très-concentrée de potasse

caustique. Le second est un simple tube en U, dont l'une des branches est pleine de pierre ponce imbibée d'une dissolution de potasse caustique, tandis que la seconde branche renferme de la potasse caustique en morceaux. Ce tube doit toujours être placé de telle manière que le gaz traverse la pierre ponce avant de passer sur la potasse en morceaux; il a pour effet d'arrêter la faible quantité d'anhydride carbonique qui aurait échappé au tube de Liebig, et la vapeur d'eau que le courant gazeux pourrait avoir enlevée à la solution de potasse et qui tendrait à diminuer le poids de l'appareil.

Le tube de Liebig est uni à l'appareil à eau et au tube à potasse à l'aide de caoutchoucs.

L'appareil complet prend alors la forme représentée dans notre dessin (*fig.* 41).

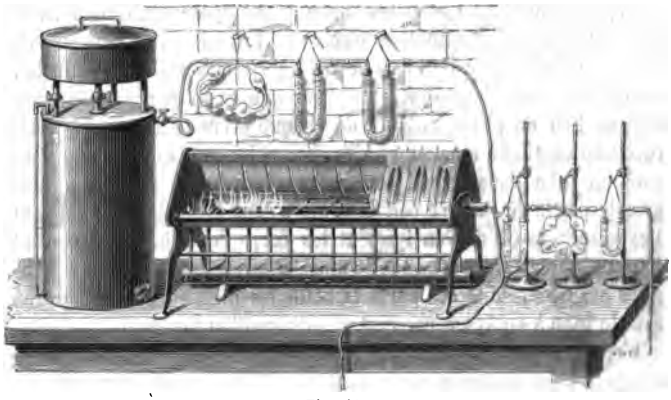


Fig. 41.

Avant de commencer l'analyse, on chauffe légèrement celle des boules du tube de Liebig qui communique librement avec l'intérieur de l'appareil, de manière à en expulser une certaine quantité d'air, puis on la laisse refroidir. Le vide se fait dans cette boule et il s'y élève une colonne liquide. Le niveau du liquide dans les deux boules se trouvant dès lors différent, on attend quelques minutes. Si l'appareil perd par quelques points, l'air extérieur y pénètre, la pression interne redevient égale à la pression atmosphérique, et le liquide reprend dans les deux boules son niveau primitif. Si, au contraire,

l'appareil est hermétiquement bouché, la différence de niveau persiste.

Lorsqu'on s'est assuré que l'appareil ne perd point, on chauffe fortement, soit avec la flamme du gaz, soit avec du charbon, toute la portion du tube qui renferme l'oxyde de cuivre pur. Quand cette première portion est rouge, on chauffe l'extrémité postérieure, et petit à petit on approche le feu jusqu'à ce que l'on arrive au mélange de l'oxyde de cuivre avec la substance. La combustion commence alors, et l'on voit se dégager des bulles de gaz dans le tube de Liebig. Lorsque les bulles deviennent trop rares, on avance de nouveau le feu et l'on continue ainsi jusqu'à ce que le tube soit chauffé dans toute sa longueur. Quand la combustion est terminée, l'anhydride carbonique cesse de se dégager et celui qui remplit le tube est absorbé en partie par la solution de potasse, la pression intérieure diminue, le liquide s'élève dans une des boules latérales du tube de Liebig, et l'air extérieur pénètre dans l'appareil. On rompt alors la pointe du tube à combustion, on met cette pointe ainsi ouverte en communication à l'aide d'un long tube de caoutchouc avec un gazomètre plein d'oxygène et l'on fait passer dans le tube à combustion un courant de ce gaz. L'oxygène doit traverser d'abord des appareils pleins de potasse caustique et de chlorure de calcium, afin de se débarrasser des vapeurs d'eau qu'il renferme et de l'anhydride carbonique dont il pourrait être souillé.

L'oxygène chasse l'anhydride carbonique qui remplit le tube et achève la combustion dans le cas où celle-ci a été incomplète; de plus, il ramène le cuivre à l'état de protoxyde et le rend ainsi propre à une nouvelle opération. On est averti que l'anhydride carbonique a été totalement expulsé du tube à analyse, lorsque le gaz qui se dégage à l'extrémité de l'appareil rallume une allumette qui présente encore quelques points en ignition.

On arrête alors le courant gazeux, on démonte l'appareil et l'on fait passer dans les divers tubes condensateurs un courant d'air, en aspirant avec la bouche à l'aide d'un tube de caoutchouc. Cette opération a pour objet d'éliminer l'oxygène qui, à cause de sa densité supérieure à celle de l'air, donnerait un excès de poids dans les pesées.

Enfin, on pèse le tube en U plein de chlorure de calcium seul et les deux autres tubes ensemble : l'excès de ces poids sur ceux des mêmes appareils avant l'expérience donne le poids de l'anhy-

dride carbonique et de l'eau qui se sont formés, soit P et P′ ces poids; sachant que 11 parties d'anhydride carbonique renferment 3 parties de carbone et que 9 parties d'eau contiennent 1 d'hydrogène; on pose les proportions :

$$11 : 3 :: P : x, \text{ d'où } x = \frac{3P}{11}.$$

$$9 : 1 :: P' : x, \text{ d'où } x = \frac{P'}{9}.$$

Enfin, par deux autres proportions, on rapporte à 100 parties de matière la composition trouvée.

Lorsque, au lieu de faire usage de l'oxyde de cuivre, on se sert de chromate de plomb, celui-ci doit être préalablement fondu et pulvérisé. Du reste, l'analyse s'exécute de la même manière.

Si la substance à analyser est liquide, on la renferme dans une petite ampoule de verre (*fig.* 42). A cet effet, on chauffe légèrement l'ampoule dans la partie la plus large et l'on renverse dans le liquide le tube effilé qui la termine; le liquide monte par aspiration. Lorsqu'on juge qu'il en est entré une quantité suffisante, on renverse de nouveau l'ampoule et l'on en ferme à la lampe la partie effilée. Si l'on a eu soin de peser l'ampoule vide, il suffit de la peser pleine pour connaître par différence le poids du liquide qu'elle contient.

Fig. 12.

On remplit le tube à analyse comme s'il s'agissait d'une substance solide; seulement, au lieu de verser la substance solide comme il a été dit, on y jette l'ampoule après en avoir cassé la pointe, et l'on achève de le remplir avec de l'oxyde de cuivre pur.

Si le liquide est peu volatil, on peut craindre qu'il ne se décompose en partie et qu'une petite quantité de charbon non brûlé ne reste dans l'ampoule. Pour obvier à cet inconvénient, on met dans le tube un morceau de verre et l'on jette l'ampoule avec assez de force pour qu'elle se brise en tombant, le liquide se mêle alors intimement à l'oxyde de cuivre et toute perte de carbone est par cela même impossible.

Si la substance était chlorée, bromée, iodée ou sulfurée, et qu'on l'analysât au moyen de l'oxyde de cuivre, il faudrait placer en avant de cet oxyde une petite colonne de chromate de plomb, sinon il se produirait, soit des chlorures, bromures et iodures de cuivre volatils qui s'ajouteraient à l'eau dans la pesée, soit de l'anhydride sulfureux

qui s'ajouterait à l'anhydride carbonique. Le chromate de plomb transformant ces divers corps en chlorure, bromure, iodure ou sulfate de plomb, et ces derniers sels n'étant pas volatils, on n'a plus à craindre cet accident.

Lorsque la substance est azotée, il se forme, pendant la combustion, du bioxyde d'azote. Ce gaz, au contact de l'oxygène, se transforme en hypoazotide, et ce dernier corps se dépose, soit dans le tube destiné à recueillir l'eau, à l'état d'acide azotique, soit dans le tube de Liebig, à l'état d'azotate et d'azotite alcalins; l'analyse se trouve ainsi faussée. On remédie à cette cause d'erreur en plaçant en avant de l'oxyde de cuivre une colonne de cuivre métallique que l'on chauffe au rouge. Ce métal absorbe l'oxygène du bioxyde d'azote. Le gaz se trouve ainsi ramené à l'état d'azote, qui ne peut nuire en aucune façon.

M. Piria a introduit une modification dans l'appareil que nous venons de décrire. Le tube à analyse dont il se sert est ouvert à ses deux extrémités et divisé en deux parties par un tampon d'amiante. La partie antérieure, pleine d'oxyde de cuivre, est maintenue au rouge. Dans la partie postérieure, on place une petite nacelle qui renferme la substance à analyser. On chauffe la partie du tube où est placée la nacelle, après y avoir établi un courant d'oxygène. A la fin de l'opération le tube doit, comme à l'ordinaire, être chauffé dans toute son étendue. La substance brûle à la fois sous l'influence du courant d'oxygène et de l'oxyde de cuivre.

M. Piria conseille en outre de terminer l'appareil par un flacon aspirateur qui rende la pression intérieure plus faible que la pression atmosphérique. On n'a pas à craindre alors que l'anhydride carbonique s'infiltre entre les pores du bouchon. C'est, au contraire, l'air atmosphérique qui tend à produire cet effet.

Afin de montrer l'utilité de cette précaution, M. Piria a fait voir que dans les analyses ordinaires une portion de l'anhydride carbonique est absorbée par le bouchon. De fait, si l'on place le bouchon dans un vase qui contienne de l'eau de chaux et qu'on mette le tout sous le récipient de la machine pneumatique, on voit se dégager de petites bulles de gaz qui blanchissent l'eau de chaux.

2° Dosage de l'azote. On dose l'azote, tantôt en volume, tantôt à l'état d'ammoniaque. Le premier de ces procédés est général; le second ne peut pas être appliqué aux composés qui renferment le groupe nitryle (AzO^2).

Dosage de l'azote en volume. Pour doser l'azote en volume, on fait usage d'un tube de 90 centimètres de long; dans le fond de ce tube, on place d'abord une certaine quantité de bicarbonate de soude, puis on y verse un peu d'oxyde de cuivre pur, ensuite on y introduit, soit la substance solide que l'on mèle avec une nouvelle quantité d'oxyde de cuivre, soit la substance liquide placée dans une ampoule. Cela fait, on ajoute une colonne d'oxyde de cuivre pur, comme s'il s'agissait d'une analyse ordinaire, seulement on fait suivre cette colonne d'une autre colonne de cuivre en tournure.

Quand le tube est plein, on en effile la partie qui se trouve au delà du cuivre, et à l'aide d'un caoutchouc on la met en communication avec un des robinets d'une petite pompe pneumatique : l'autre robinet de la pompe est uni à l'aide d'un second caoutchouc avec un tube recourbé dont la portion verticale a au moins 80 centimètres de long et qui, par sa partie inférieure, amène le gaz dans une cuve à mercure.

La figure 43 représente l'appareil.

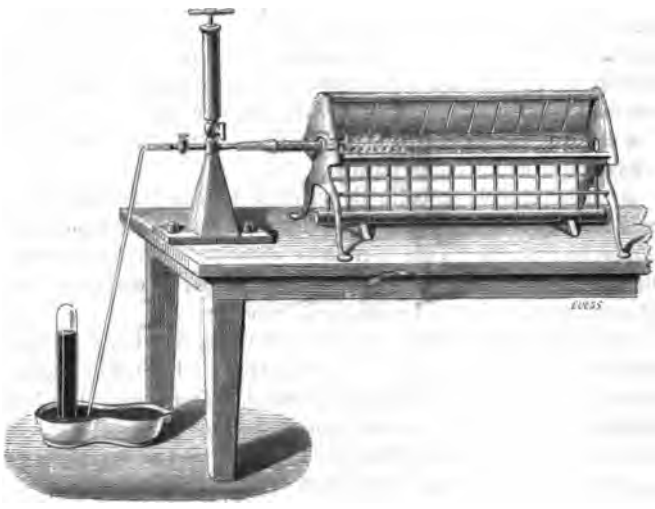


Fig. 43.

Lorsque tout est disposé comme il vient d'être dit, il faut d'abord s'assurer que les caoutchoucs et les robinets ne perdent pas. A cet

effet, on fait fonctionner la petite pompe. Il s'élève dans le tube abducteur une colonne de mercure qui ne doit pas redescendre après qu'on a cessé de faire le vide.

Une fois assuré que l'appareil ne perd par aucun point, on doit chasser l'air qu'il renferme ; pour y arriver on fait le vide, puis on chauffe légèrement la partie du tube où se trouve le bicarbonate de soude. Il se dégage de l'anhydride carbonique qui rétablit la pression. On refait le vide et l'on continue ainsi l'opération jusqu'à ce que le gaz qui se dégage du tube pendant qu'on chauffe le bicarbonate soit entièrement absorbable par une solution de potasse.

Lorsque l'air est entièrement éliminé, on place au-dessus du tube abducteur une cloche graduée remplie de mercure et dans la partie supérieure de laquelle on a introduit une dissolution de potasse caustique, puis on chauffe la portion du tube qui renferme la tournure de cuivre et celle qui renferme l'oxyde de cuivre pur.

Quand cette partie est rouge, on chauffe l'oxyde de cuivre qui est au voisinage du carbonate de soude, et de proche en proche on arrive au mélange d'oxyde de cuivre et de substance, en continuant ainsi jusqu'à ce que le tube soit chauffé dans toute son étendue.

La substance est brûlée comme dans l'analyse ordinaire. Il se produit du bioxyde d'azote, et ce gaz au contact du cuivre passe à l'état d'azote qui se rend dans la cloche graduée.

Dès que le dégagement gazeux s'arrête, on chauffe le bicarbonate de soude, afin de produire un dégagement d'anhydride carbonique qui balaye l'azote contenu dans le tube.

Cette opération terminée, on mesure le gaz contenu dans la cloche : ce gaz consiste en azote pur, l'anhydride carbonique ayant été absorbé par la solution alcaline ; pour déterminer son volume, on le transvase dans un tube gradué de petit diamètre, que l'on place sur la cuve à eau. Le gaz se sature ainsi de vapeurs d'eau dont il est facile de tenir compte, connaissant la température, et l'on évite d'être obligé de le dessécher.

Lorsqu'on connaît le volume gazeux, il faut ramener ce volume à la température et à la pression normales. On y arrive en faisant usage de la formule suivante, où v représente le volume observé et v' le volume corrigé :

$$v' = \frac{v(H - f)}{760(1 + 0{,}00367\,t)}.$$

Multipliant le volume corrigé par 0,0012562 qui est le poids en grammes d'un centimètre cube d'azote, on trouve le poids d'azote recueilli dans l'expérience, poids que l'on rapporte à 100 parties de matière par une simple proportion. La lettre f dans la formule précédente représente la tension de la vapeur d'eau. Nous donnons ci-après une table des valeurs de f d'après M. Regnault, ainsi que les valeurs du dénominateur 760 $(1+0,00367t)=d$ pour les températures comprises entre 0 et 30°.

t.	*d.*	*f.*	*t.*	*d.*	*f.*	*t.*	*d.*	*f.*
0°	760,0	4,6	11°	790,7	9,8	22°	821,4	19,7
1°	762,8	4,9	12°	793,5	10,5	23°	824,1	20,9
2°	765,6	5,3	13°	796,3	11,2	24°	826,9	22,2
3°	768,4	5,7	14°	799,1	11,9	25°	829,7	23,6
4°	771,2	6,1	15°	801,8	12,7	26°	832,5	25,0
5°	773,9	6,5	16°	804,6	13,5	27°	835,3	26,5
6°	776,7	7,0	17°	807,4	14,4	28°	838,1	28,1
7°	779,5	7,5	18°	810,2	15,3	29°	840,9	29,8
8°	782,3	8,0	19°	813,0	16,3	30°	843,7	31,5
9°	785,1	8,6	20°	815,8	17,4			
10°	787,9	9,2	21°	818,6	18,5			

Le procédé d'analyse que nous venons de décrire comporte une cause d'erreur qu'il est nécessaire d'éliminer. Il arrive quelquefois qu'une faible portion de bioxyde d'azote échappe à l'action réductrice du cuivre. Comme ce gaz ne renferme que la moitié de son volume d'azote, on doit toujours s'assurer s'il y en a dans l'éprouvette et, dans ce cas, en déterminer la proportion.

Après avoir mesuré le gaz, comme il a été dit, on transporte l'éprouvette dans un vase qui renferme, soit une dissolution de sulfate de fer au minimum, soit une dissolution de permanganate de potasse. Le bioxyde d'azote est alors absorbé. On mesure l'azote pur qui reste et la différence entre le nouveau volume et le volume primitif indique la quantité de bioxyde d'azote disparu. On ajoute alors au volume d'azote pur un volume égal à la moitié de celui du bioxyde d'azote, et l'on achève le calcul comme il a été dit.

Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque. — MM. Will et Warrentrapp, auxquels est due cette méthode, conseillent d'opérer de la manière suivante :

Dans un tube, en tout semblable à ceux dont on fait usage pour

déterminer le carbone et l'hydrogène, on introduit un mélange de chaux sodée et de 3 décigrammes environ de substance. On remplit ensuite le tube de chaux sodée, on y ajoute un tampon d'amiante pour éviter les projections et on le met en communication à l'aide d'un bon bouchon, avec un appareil à boules représenté dans la figure 44, et dans lequel on a placé de l'acide chlorhydrique concentré.

Fig. 44.

La combustion doit être conduite comme dans l'analyse ordinaire. Sous l'influence de la chaux sodée, l'azote de la substance organique passe à l'état d'ammoniaque qui s'arrête dans l'acide chlorhydrique. Dès que le dégagement gazeux cesse, on ouvre la pointe effilée E du tube à combustion et l'on aspire à l'aide d'un tube de caoutchouc par l'extrémité ouverte du tube à boules. Le courant d'air entraîne ainsi toutes les vapeurs ammoniacales qui se trouvent dans l'appareil.

Cela fait, on verse dans une capsule de porcelaine l'acide chlorhydrique qui est dans le tube à boules et on lave bien celui-ci avec de l'eau distillée que l'on ajoute à l'acide chlorhydrique. On additionne ensuite la liqueur d'un excès de bichlorure de platine et on l'évapore à siccité au bain-marie; le résidu est lavé avec un mélange d'alcool et d'éther, puis recueilli sur un filtre et desséché. On le calcine en dernier lieu et l'on pèse le platine qui reste comme résidu. Du poids de ce métal on déduit celui de l'azote : chaque atome de platine correspond à une molécule ou à deux atomes d'azote.

La chaux sodée dont on fait usage s'obtient en éteignant de la chaux ordinaire avec une dissolution de soude et calcinant la matière dans un creuset.

On peut aussi recueillir l'ammoniaque dans une solution titrée d'acide sulfurique et déterminer ensuite la quantité de cette base par un essai volumétrique.

3° Dosage du chlore, du brome et de l'iode. — Pour déterminer la proportion de ces divers éléments que les substances organiques contiennent, on décompose ces dernières par de la chaux pure. Il se forme du chlorure, du bromure, ou de l'iodure de calcium. Ces sels restent mêlés avec du charbon provenant de la matière orga-

nique et avec un grand excès de chaux. Après avoir laissé refroidir la masse, on la traite par l'eau et par l'acide azotique pur. La chaux se dissout entièrement ainsi que le chlorure de calcium. On filtre pour séparer le charbon, et après avoir bien lavé le filtre et avoir réuni les eaux de lavage à la liqueur, on précipite celle-ci à l'aide du nitrate d'argent; on fait bouillir pour que le précipité se rassemble mieux et l'on filtre sur du papier Berzelius.

Une fois que tout le précipité se trouve réuni sur le filtre, on dessèche celui-ci dans une étuve, puis on en détache avec soin le chlorure d'argent, que l'on fait tomber dans une petite capsule de porcelaine et que l'on fond à l'aide de la flamme d'une lampe à alcool.

D'un autre côté, on plie le filtre, on l'entoure d'un fil de platine et on le brûle complétement : le peu de chlorure d'argent qui y restait adhérent est réduit à l'état d'argent métallique par les gaz hydrogénés qui se forment pendant la combustion.

Si l'on a pesé la capsule de porcelaine avant et après y avoir introduit le chlorure d'argent, on connaît le poids de ce dernier.

De même, si l'on a pesé le fil de platine seul et qu'on le pèse de nouveau avec la cendre du filtre, la différence est égale aux poids réunis de l'argent et de la cendre du filtre ; en en défalquant le poids de la cendre déterminé dans une opération antérieure, on a le poids de l'argent.

Par le calcul, on cherche quel est le poids de chlorure d'argent qui a donné naissance à cet argent métallique et on l'ajoute à celui du chlorure d'argent que la capsule renferme, enfin, on calcule quelle est la quantité de chlore qui correspond au poids du chlorure d'argent que l'on a.

Avec le brome et l'iode, les opérations sont identiques.

Pour opérer la décomposition de la substance par la chaux, on prend un tube de 50 centimètres de long et de 1 centimètre de diamètre, on le ferme à l'une de ses extrémités et on le remplit exactement comme s'il s'agissait d'une analyse ordinaire, avec cette seule différence qu'au lieu d'oxyde de cuivre on se sert de chaux.

On chauffe d'abord la partie du tube qui ne contient que de la chaux, puis on chauffe celle qui renferme le mélange de chaux et de la matière à analyser. Lorsque le tube a été porté au rouge dans toute sa longueur et maintenu pendant quelque temps à cette température, on le retire du feu et on le laisse refroidir.

Quand le tube est froid, on en fait tomber peu à peu la chaux

dans un ballon qui renferme un peu d'eau distillée, puis on en lave l'intérieur avec de l'acide azotique étendu que l'on ajoute à l'eau du ballon et l'on termine le dosage comme il a été dit plus haut.

Si la substance dans laquelle on veut doser soit le carbone, soit le chlore était par trop volatile, on terminerait le tube à analyse en pointe à l'une de ses extrémités. On y joindrait l'ampoule à l'aide d'un caoutchouc (*fig.* 45) et l'on ne casserait la pointe de cette dernière qu'après avoir porté au rouge l'oxyde de cuivre ou la chaux. Dans le cas d'une analyse ordinaire, on ferait usage d'une ampoule à deux pointes, afin de pouvoir à la fin de l'opération faire passer l'oxygène à travers l'ampoule elle-même pour balayer la petite quantité d'anhydride carbonique qui pourrait s'y être rendue.

Fig. 45.

4° Dosage du soufre, de l'arsenic et du phosphore. — Le procédé le plus simple pour doser ces substances consiste à transformer le soufre, l'arsenic et le phosphore en sulfates, arséniates et phosphates solubles, que l'on dose ensuite par les procédés usités en chimie minérale.

Pour oxyder le soufre, le phosphore ou l'arsenic que les substances organiques renferment; on chauffe ces substances pendant une douzaine d'heures à 200° avec de l'acide azotique fumant, dans un tube scellé à la lampe; après l'ouverture du tube on sature l'acide par la potasse, on évapore lentement et l'on fond le résidu dans une capsule de platine. La matière refroidie contient les métalloïdes mentionnés, à l'état de sels au maximum d'oxydation. S'il s'agit de déterminer le soufre, on précipite alors la solution par le chlorure de barium et l'on chauffe légèrement. Le précipité recueilli sur un filtre et bien lavé est desséché à l'étuve, puis calciné au rouge avec le filtre dans un creuset de platine. Comme le charbon fourni par le filtre réduit une portion du sulfate de barium à l'état de sulfure, il faut ramener le tout à l'état de sulfate; à cet effet, on verse sur le précipité un peu d'acide azotique et d'acide sulfurique et l'on évapore à sec. Du poids du sulfate de baryte obtenu, déduction faite des cendres du filtre, on déduit le poids du soufre contenu dans la substance analysée. Lorsqu'on dose l'arsenic ou le phosphore, on préci-

pite la solution par un mélange de sulfate de magnésie, de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque, et l'on abandonne le mélange à lui-même pendant 12 heures au moins.

Dans le cas du phosphore, on recueille ensuite le précipité sur un petit filtre, puis, après l'avoir desséché, on le calcine au rouge dans un creuset de porcelaine; le sel double ammoniaco-magnésien se transforme en pyrophosphate de magnésie. On défalque du poids de ce dernier composé le poids des cendres du filtre et l'on détermine par le calcul la quantité de phosphore que le sel renferme, ce qui est facile connaissant sa formule $\left.\begin{matrix} P\theta''' \\ P\theta''' \\ Mg^2 \end{matrix}\right\}\theta^5$,

Si c'est à l'arsenic que l'on a affaire, on recueille le sel double ammoniaco-magnésien sur un filtre pesé après dessiccation à 100° ; on dessèche ensuite le filtre et le précipité à 100° et on les pèse. En défalquant le poids du filtre du poids total, on trouve celui du sel double à l'aide duquel on peut calculer l'arsenic; il suffit de savoir que ce sel a pour formule $2\left(\left.\begin{matrix} As\theta''' \\ Mg'' \\ AzH^4 \end{matrix}\right\}^{5}\right) + H^2\theta$. Si l'on voulait transformer le sel par la calcination en pyro-arséniate de magnésie en opérant comme on le fait avec le phosphate, on s'exposerait à perdre 3 ou 4 pour cent de l'arsenic.

5° Dosage des métaux. — Pour doser les métaux, on incinère la substance organique. Quand le métal reste pur comme cela arrive pour l'or, le platine et l'argent on se contente de le peser; quand le métal reste à l'état d'oxyde ou de carbonate, on en détermine la quantité par les procédés usités dans l'analyse minérale et dans l'exposition desquels l'étendue de cet ouvrage ne nous permet pas d'entrer.

Analyse eudiométrique. Les gaz pourraient être analysés par les procédés qui ont été décrits, il suffirait pour cela de faire passer dans les tubes à combustion un volume exactement mesuré d'un gaz dont la densité serait connue; toutefois, lorsque les gaz ne contiennent pas d'autres éléments que le carbone et l'hydrogène, il est plus commode d'en déterminer la composition à l'aide de l'eudiomètre. On peut encore se servir de l'eudiomètre pour déterminer la teneur en carbone des composés oxygénés.

Nous avons déjà vu en chimie minérale comment on peut, à l'aide de l'eudiomètre, analyser l'air atmosphérique et le mélange gazeux

qui résulte de la décomposition du gaz ammoniac par l'électricité.

L'analyse des divers gaz composés que l'on rencontre en chimie organique présente une difficulté de plus; ces gaz ne sont point des mélanges, mais bien des combinaisons dans lesquelles les divers éléments sont unis avec une certaine contraction.

Prenons pour exemple l'analyse d'un hydrogène carboné gazeux.

On introduira dans l'eudiomètre un certain volume V de ce gaz auquel on ajoutera un volume V', d'oxygène, en ayant soin que ce dernier corps soit en excès, le volume du mélange gazeux sera $V + V'$.

On fera passer dans le mélange une étincelle électrique, le gaz carburé sera brûlé et il se produira de l'eau et de l'anhydride carbonique. Comme l'eau se condensera le volume gazeux restant sera seulement constitué par l'anhydride carbonique et l'excès d'oxygène. On mesurera ce volume que nous désignerons par V'', et on en absorbera ensuite l'anhydride carbonique à l'aide de la potasse. Si le volume, après cette absorption, est V''', $V'' - V'''$ représentera l'anhydride carbonique absorbé.

Le gaz restant sera de l'oxygène pur; pour s'en assurer on y ajoutera un excès d'hydrogène, et l'on fera passer l'étincelle électrique dans le mélange, la diminution de volume indiquera l'eau formée et par suite l'oxygène disparu, soit V'''' le volume de cet oxygène.

On sait que l'anhydride carbonique renferme un volume d'oxygène égal au sien, l'oxygène employé pour donner naissance à l'anhydride carbonique trouvé dans l'expérience occupait donc un volume égal à $V'' - V'''$, si l'on ajoute cette quantité à V'''' et qu'on retranche cette somme du volume d'oxygène primitif V', la différence indiquera l'oxygène employé à former de l'eau. Il suffira donc de doubler ce volume pour connaître la proportion d'hydrogène que la substance renfermait.

Connaissant les densités de l'anhydride carbonique, de l'hydrogène et de la substance analysée, on peut calculer la composition centésimale en poids de cette substance.

Si la substance était oxygénée, on pourrait encore au moyen de l'eudiomètre déterminer la proportion de carbone qu'elle contient, mais on ne pourrait plus doser l'hydrogène : ce dosage exigerait la connaissance de l'oxygène employé, connaissance qui ne serait pas possible puisqu'on ignorerait la quantité de ce corps contenu dans la substance.

Toutefois, l'analyse eudiométrique indiquerait dans ce cas la pré-

sence de l'oxygène. En effet, opérant comme si l'on avait un hydrocarbure et calculant la composition pondérale, on trouverait des quantités de carbone et d'hydrogène dont la somme serait inférieure au poids de la matière employée.

Les substances qui renferment du carbone, de l'hydrogène et de l'azote peuvent être analysées complétement par la méthode eudiométrique.

DENSITÉS DE VAPEURS

La densité de vapeur d'un corps est le rapport qui existe entre le poids d'un volume de sa vapeur et le poids d'un égal volume d'air considéré dans les mêmes conditions de pression et de température.

Fig. 46.

Deux procédés sont employés pour déterminer les densités de vapeurs : celui de Gay-Lussac et celui de M. Dumas. A ce procédé il faut joindre celui de M. Deville, destiné à déterminer les densités de vapeurs des corps qui bouillent à une température très-élevée. Cette méthode est surtout utile en chimie minérale. En chimie organique, le procédé de M. Dumas suffit. Il permet d'opérer à une température de 500°, température qu'on ne peut même pas utiliser, parce que presque toutes les substances organiques se décomposent avant même de l'atteindre.

Procédé de Gay-Lussac. — Dans ce procédé, on mesure le volume occupé par la vapeur d'une quantité de liquide dont le poids a été déterminé d'avance. On calcule ensuite le poids d'un égal volume d'air à la même température et

à la même pression. Divisant, enfin, le poids de la vapeur par le poids de l'air, on a la densité cherchée. L'appareil dont on fait usage se compose d'une marmite de fonte (*fig.* 46) que l'on place sur un fourneau après l'avoir remplie de mercure bien sec. Sur cette marmite, on renverse une éprouvette graduée, également pleine de mercure sec, et, autour de cette éprouvette, on dispose un manchon de verre dont le diamètre doit avoir 5 à 6 centimètres de moins que celui de la marmite. Le manchon et l'éprouvette sont maintenus verticaux à l'aide de tiges de fer fixées sur les anses de la marmite.

Dans l'espace annulaire compris entre l'éprouvette et le manchon on place de l'eau et un thermomètre pour en observer la température. Enfin, une des tiges de fer dont nous avons parlé porte à sa partie inférieure une aiguille destinée à déterminer le niveau extérieur du liquide.

On introduit dans l'éprouvette une petite ampoule parfaitement pleine du corps dont on veut connaître la densité de vapeur et qu'on a eu soin de peser vide d'abord, pleine ensuite, pour connaître le poids du liquide qu'elle renferme. L'ampoule étant introduite dans l'éprouvette, on chauffe le mercure. La chaleur se communique à l'éprouvette et à l'eau du manchon ; bientôt la dilatation du liquide fait éclater l'ampoule; le liquide se vaporise et refoule le mercure. Lorsque la vaporisation est complète et que la température de l'eau est arrivée au point où on veut faire la détermination, on note cette température et on lit sur l'éprouvette le volume occupé par la vapeur. Il faut, en outre, mesurer la pression à laquelle se trouve cette vapeur. Cette pression est évidemment égale à la pression barométrique diminuée de la colonne mercurielle soulevée dans l'éprouvette. Il suffit donc pour la connaître d'examiner quelle est la pression barométrique extérieure et de mesurer la colonne de mercure soulevée dans l'éprouvette.

Pour prendre cette mesure, on fait coïncider exactement la pointe inférieure de l'aiguille avec le niveau du mercure, puis, avec un cathétomètre, on détermine la distance verticale qui sépare la pointe supérieure de l'aiguille du niveau du mercure dans l'éprouvette. En ajoutant au nombre obtenu la longueur de l'aiguille qui est connue d'avance, on a la hauteur de la colonne mercurielle qu'il s'agissait de déterminer.

On a donc le poids P d'un volume connu de vapeur à une pression et à une température déterminées. Le poids P′ d'un égal volume

d'air, à la même pression et à la même température, est donné par la formule

$$P' = 0{,}0012932 \times \frac{V(H-h)}{760(1+0{,}00367t)}$$

dans laquelle V est le volume de la vapeur, H la pression barométrique, h la hauteur du mercure dans l'éprouvette, et 0,0012932, le poids d'un centimètre cube d'air à 0° et sous la pression de 760^{mm}.

Le quotient de P par P' est la densité cherchée.

Si l'on voulait déterminer une densité de vapeur au-dessus de 100°, il faudrait remplacer l'eau du manchon par une huile aussi transparente que possible, ou mieux par de la paraffine fondue; mais on aurait alors une cause d'erreur dans la tension de la vapeur mercurielle, et il vaudrait mieux avoir recours au procédé de M. Dumas. On pourrait cependant remédier à cette cause d'erreur en tenant compte, dans les calculs, de la tension des vapeurs de mercure. Ces tensions, pour les différentes températures, ont été déterminées très-exactement par M. Regnault.

Méthode de M. Dumas. — Dans la méthode de M. Dumas, au lieu de mesurer le volume de vapeur produit par un certain poids du liquide, on détermine le poids de la vapeur contenue dans un vase dont la capacité est connue. On prend un ballon de verre qu'on lave, qu'on dessèche avec soin et dont on étire le col de façon à lui donner la forme représentée dans la figure 47.

Fig. 47.

Cela fait, on pèse le ballon, dont on note le poids; on note, en même temps, la hauteur barométrique et la température de la balance au moment de la pesée; soit P le poids du ballon, H la hauteur du baromètre et t la température.

On introduit ensuite 5 à 12 gr. de la substance dans le ballon en chauffant d'abord ce dernier et le laissant ensuite refroidir après avoir plongé sa pointe dans le liquide; puis on le place dans un bain d'huile où on le maintient à l'aide de l'appareil représenté (*fig.* 48). Le bain d'huile étant chauffé à une température convenable, le liquide se réduit en vapeurs et sort par la pointe effilée du ballon, après avoir chassé l'air atmosphérique contenu dans l'appareil. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs, ce qui indique que tout le liquide est volatilisé, et lorsque la température a atteint le degré où l'on se propose de déterminer la densité de vapeur, on dirige le feu de façon

à obtenir une température constante; puis on ferme la pointe du ballon avec un trait de chalumeau et l'on note la pression barométrique et la température du bain, soit H' cette pression et T cette température.

On sort ensuite le ballon de l'huile, on le frotte, on le lave avec de l'éther et on le pèse, soit son poids P'.

Enfin, on renverse la pointe du ballon sous le mercure et on la casse. La vapeur étant condensée, le vide se produit et le mercure s'élève dans le ballon, qu'il remplit. On verse ensuite ce liquide dans une éprouvette graduée et on en mesure le volume, que nous appellerons V.

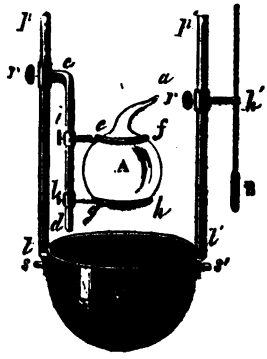


Fig. 48.

Dans le cas où tout l'air n'aurait pas été expulsé, on devrait recueillir l'air restant dans une petite éprouvette graduée et en mesurer le volume. A l'aide de ces diverses données, on peut calculer la densité de vapeur que l'on cherche.

Le poids P du ballon plein d'air est égal au poids du verre π augmenté du poids de l'air contenu p. On a donc :

$$P = \pi + p$$

Le poids P' du ballon, dans la deuxième pesée, est égal au poids du verre π augmenté du poids p' de la vapeur qu'il renferme. On peut, par conséquent, poser l'équation :

$$P' = \pi + p'$$

De ces deux équations, on tire :

$$P' - P + p = p'$$

En effet, $P' = \pi + p'$ et $P = \pi + p$. Or, il est évident qu'en ajoutant p à $\pi + p'$ et p' à $\pi + p$ on aurait l'égalité $\pi + p' + p = \pi + p + p'$, ou en remplaçant $\pi + p'$, par sa valeur P' et $\pi + p$, par sa valeur P, $P' + p = P + p'$, égalité d'où l'on tire $P' - P + p = p'$

Cette équation indique qu'il suffit d'ajouter le poids d'un volume d'air égal au volume du ballon à la différence entre la deuxième et la première pesée pour avoir le poids de la vapeur. Il faut donc calculer le poids de ce volume d'air.

On connaît le volume V du ballon à $t°$, la pression H à laquelle la

première pesée s'est effectuée et le coefficient de dilatation de l'air. On aura par suite le poids p de l'air contenu dans le ballon à l'aide de la formule :

$$p = \frac{VH}{760\ (1 + 0{,}00367t)} \times 0{,}0012932$$

Le poids de la vapeur se trouvant ainsi complétement déterminé, on doit calculer le poids d'un volume d'air égal à celui qu'elle occupait elle-même lorsqu'on a fermé le ballon.

Le coefficient du verre étant désigné par K, le volume du ballon à T° sera V (1 + KT), en ne tenant pas compte de la différence de température qui existe entre 0 et t°, conséquemment le volume de la vapeur sera aussi V (1 + KT).

Ce volume, ramené à la température et à la pression normales, sera :

$$V(1 + KT)\ \frac{H'}{760\ (1 + 0{,}00367T)}$$

et le poids d'un égal volume d'air à la même température et à la même pression,

$$V(1 + KT)\ \frac{H'}{760\ (1 + 0{,}00367T)} . 0{,}0012932$$

La densité de vapeur de la substance est donc représentée par

$$\frac{P' - P + \dfrac{VH.0{,}0012932}{760\ (1 + 0{,}00367t)}}{V(1 + KT)\ \dfrac{H'0{,}0012932}{760\ (1 + 00367T)}}.$$

Nous avons supposé jusqu'ici que l'air a été complétement expulsé de l'appareil ; s'il n'en est pas ainsi, on se trouve ramené à la même condition que si l'on avait employé un ballon plus petit de tout le volume d'air restant. Désignons ce volume par v, et par m le poids qui lui correspond. Nous aurons :

$$m = 0{,}0012932 . v\ \frac{H''}{760\ (1 + 0{,}00367t'')}$$

en appelant H'' et t'' la température et la pression au moment où l'on a mesuré le volume v.

Le poids de la vapeur contenue dans le ballon au moment de la fermeture est

$$P' - P + p - m$$

D'un autre côté, l'air restant occupait dans le ballon, au moment où ce dernier a été fermé sous la pression H' et à la température T, un volume représenté par

$$v' = v \frac{H''(1+0,00367t'')}{H'(1+0,00367T)}$$

Le volume de la vapeur devra donc être diminué de v' et sera égal à

$$[V(1+KT)-v'] \frac{H'}{760(1+0,00367T)}$$

Comme le poids d'un égal volume d'air, dans les mêmes conditions de température et de pression est

$$[V(1+KT)-v'] \frac{H'}{760(1+0,00367T)} \cdot 0,0012932$$

la densité de vapeur cherchée sera égale à

$$\frac{P'-P+p-m}{0,0012932[V(1+KT)-v'] \frac{H'}{760(1+0,00367T)}}$$

La température T, observée à l'aide du thermomètre à mercure, doit toujours être ramenée à celle que donnerait le thermomètre à air. Sans cela on pourrait, dans les hautes températures, commettre de graves erreurs.

Nous donnons ci-dessous une table construite par M. Regnault et qui indique les températures du thermomètre à mercure et celles du thermomètre à air qui leur correspondent.

TEMPÉRATURES DU THERMOMÈTRE A MERCURE.	TEMPÉRATURES DU THERMOMÈTRE A AIR CORRESPONDANT AUX TEMPÉRATURES DU THERMOMÈTRE A MERCURE L'ENVELOPPE DE CELUI-CI ÉTANT	
	en cristal.	en verre ordinaire.
100	100,00	100,00
110	109,95	110,02
120	119,88	120,05
130	129,80	130,09
140	139,73	140,15
150	149,60	150,20
160	159,49	160,26
170	169,36	170,32
180	179,21	180,37

TEMPÉRATURES DU THERMOMÈTRE A MERCURE.	TEMPÉRATURES DU THERMOMÈTRE A AIR CORRESPONDANT AUX TEMPÉRATURES DU THERMOMÈTRE A MERCURE L'ENVELOPPE DE CELUI-CI ÉTANT	
	en cristal.	en verre ordinaire.
190	189,01	190,37
200	198,78	200,30
210	208,51	210,25
220	218,23	220,20
230	227,91	230,15
240	237,55	240,10
250	247,13	249,95
260	256,76	259,80
270	266,27	269,63
280	275,77	269,49

Méthode de M. Deville. — Cette méthode que nous ne décrirons pas en détail et pour laquelle nous renvoyons au mémoire original (*) n'est autre que celle de M. Dumas modifiée. Ces modifications portent sur la nature du ballon, qui est en porcelaine au lieu d'être en verre, et dont on ferme le col à l'aide du chalumeau à gaz tonnants à la fin de l'opération.

De plus, dans ce procédé, pour obtenir des températures constantes, on place le ballon dans la vapeur d'un corps dont le point d'ébullition soit bien connu et très-fixe. M. Deville a choisi les vapeurs du mercure, qui bout à 350°, du soufre, qui bout à 440°, du cadmium, qui bout à 860°, et du zinc, qui entre en ébullition a 1040°. On évite ainsi de déterminer la température chaque fois, ce qui présenterait de grandes difficultés.

Lorsqu'on opère dans la vapeur de mercure ou de soufre, on peut se servir de ballons de verre, mais dans la vapeur de cadmium ou de zinc, il est indispensable d'employer des ballons en porcelaine parce que, à 860°, le verre est déjà excessivement mou.

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVII, p. 257.

YDR

Voir : Sé

$C^{n}H^{2n+2}$ (0)	$C^{n}H^{2n}$ (II) . . . (IV) -4 . .	$C^{n}H^{2n-6}$ (VIII) . . . C
$C\ H^{4}$ (0)	$C\ H^{2}$ (II)	. . . . .
$C^{2}\ H^{6}$ (0)	$C^{2}\ H^{4}$ (II)	. . . . .
$C^{3}\ H^{8}$ (0)	$C^{3}\ H^{6}$ (II) C	. . . . .
$C^{4}\ H^{10}$ (0)	$C^{4}\ H^{8}$ (II) C	. . . . .
$C^{5}\ H^{12}$ (0)	$C^{5}\ H^{10}$ (II) C	$^{5}\ H^{2}$ (VIII) . . . C
$C^{6}\ H^{14}$ (0)	$C^{6}\ H^{12}$ (II) C	$^{6}\ H^{4}$ (VIII) . . . C
$C^{7}\ H^{16}$ (0)	$C^{7}\ H^{14}$ (II) C	$^{7}\ H^{6}$ (VIII) . . . C
$C^{8}\ H^{18}$ (0)	$C^{8}\ H^{16}$ (II) C	$^{8}\ H^{8}$ (VIII) . . . C
$C^{9}\ H^{20}$ (0)	$C^{9}\ H^{18}$ (II) C	$^{9}\ H^{10}$ (VIII) . . . C
$C^{10}H^{22}$ (0)	$C^{10}H^{20}$ (II) C	$^{10}H^{12}$ (VIII) . . . C
$C^{11}H^{24}$ (0)	$C^{11}H^{22}$ (II) C	$^{11}H^{14}$ (VIII) . . . C
$C^{12}H^{26}$ (0)	$C^{12}H^{24}$ (II) C	$^{12}H^{16}$ (VIII) . . . C
$C^{13}H^{28}$ (0)	$C^{13}H^{26}$ (II) C	$^{13}H^{18}$ (VIII) . . . C
⋮	⋮	⋮

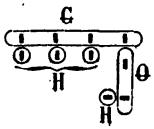
SÉRIES ORGANIQUES.

Pendant longtemps on a classé les corps organiques en se basant r leurs propriétés. On avait des acides, des bases, des corps s, etc.; plus tard on a découvert des rapports de similitude entre s corps en apparence très-dissemblables, et l'on a pu adopter une ssification sériaire. Enfin les découvertes de ces dix dernières nées ont permis de systématiser cette classification et de montrer mment on peut la déduire théoriquement de la tétratomicité du rbone.

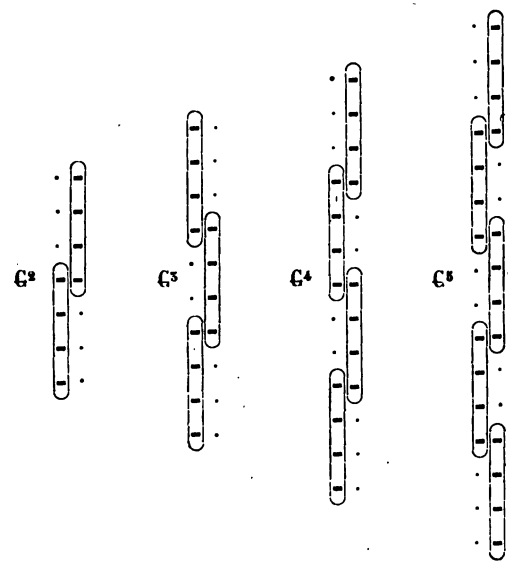
Le carbone est tétratomique, c'est-à-dire peut se combiner au ximum avec quatre atomes d'hydrogène. L'hydrocarbure CH^4 est c celui qui renferme la plus grande quantité d'hydrogène possi-. Un tel hydrocarbure n'est plus susceptible de s'unir directement x corps monoatomiques et ne peut éprouver de la part de ces der-rs que des phénomènes de substitution. Tous les hydrocarbures jouissent de propriétés semblables sont dits saturés (*).

Le gaz CH^4 n'est point le seul hydrocarbure saturé possible. En et, 2, 3, 4,... *n* atomes de carbone peuvent se saturer en partie iproquement, et les groupes C^2, C^3, C^4,...Cn n'exigent plus, pour iver au maximum de saturation qu'un nombre d'atomes d'hydro-e inférieur à celui qu'exigeraient les divers atomes qui consti-nt ces groupes, s'ils étaient séparés. 2 atomes, pour s'unir, angent au moins 2 atomicités; par suite, le groupe C^2 n'exige s que 6H pour se saturer. Pour le groupe C^3, les atomicités dues s'élèvent au nombre de 4 et le groupe C^3 est seulement oatomique... D'une manière générale, *n* atomes de carbone per-

(*) Les radicaux polyatomiques peuvent s'ajouter à ces hydrocarbures, mais te addition n'est au fond qu'une substitution. Un atome diatomique se sub-tue par exemple à un seul atome d'hydrogène par un de ses centres d'attrac-n; son autre centre d'attraction resté libre s'unit à l'hydrogène éliminé nme le représente le dessin ci-joint où C représente un atome de carbone ratomique, O un atome d'oxygène diatomique, et H un atome d'hydrogène onoatomique.



dent au minimum, en s'unissant, un certain nombre d'atomicités qui est représenté par le double du nombre d'atomes moins 2, comme le montrent les figures suivantes où l'on voit les groupes C^2, C^3, C^4, C^5 échanger entre eux 2, 4, 6, 8, atomicités :



Or, si les atomes de carbone ne perdaient pas de leur capacité à se combiner lorsqu'ils s'unissent entre eux, ces groupes exigeraient pour se saturer une quantité d'hydrogène égale à 4 fois le nombre de ces atomes, soit à $4n$. Mais comme ils perdent de leur capacité de saturation une fraction égale à $2n - 2$, l'hydrogène qui pourra les saturer sera $4n - (2n - 2) = 4n - 2n + 2 = 2n + 2$.

On peut donc considérer comme saturés, c'est-à-dire comme renfermant la plus forte proportion possible d'hydrogène les hydrocarbures $CH^4, C^2H^6, C^3H^8, C^4H^{10}, C^5H^{12}, C^6H^{14}, C^7H^{16}, C^8H^{18}, C^9H^{20}, C^{10}H^{22}$..... etc. Les formules de ces hydrocarbures diffèrent toutes entre elles par la quantité constante CH^2 :

$$CH^4 + CH^2 = C^2H^6 ; \; C^2H^6 + CH^2 = C^3H^8 \ldots\ldots \text{ etc.}$$

En outre, ces hydrocarbures ont tous la même fonction chimique. Sous les mêmes influences ils subissent les mêmes transformations,

et l'on observe des différences régulières dans leurs propriétés physiques, comme on observe une différence constante dans leur composition.

Les corps qui ont mêmes fonctions chimiques, et qui constituent ainsi une série dont chaque terme diffère du précédent par CH^2 en plus et du suivant par CH^2 en moins, ont reçu le nom de corps homologues. La série qu'ils forment se nomme une *série homologue*.

Nous déduisons donc en premier lieu de la tétratomicité du carbone l'existence d'une série homologue d'hydrocarbures saturés dont tous les termes correspondent à la formule générale C^nH^{2n+2}.

Nous savons d'ailleurs que tout composé saturé peut perdre successivement 1, 2, 3, n molécules des éléments qu'il renferme en donnant naissance à des produits non saturés.

Chacun des hydrocarbures de la série précédente peut, par conséquent, perdre deux atomes d'hydrogène en produisant un nouvel hydrocarbure moins hydrogéné que son générateur.

CH^4	donnera donc	CH^2	C^7H^{16}	donnera	C^7H^{14}
C^2H^6	—	C^2H^4	C^8H^{18}	—	C^8H^{16}
C^2H^8	—	C^3H^6	C^9H^{20}	—	C^9H^{18}
C^4H^{10}	—	C^4H^8	$C^{10}H^{22}$	—	$C^{10}H^{20}$
C^5H^{12}	—	C^5H^{10}	. . .	—	. . .
C^6H^{14}	—	C^6H^{12}	. . .	—	. . .

Les hydrocarbures CH^2, C^2H^4, C^3H^6, C^4H^8, C^5H^{10}, C^6H^{12}, C^7H^{14}, C^8H^{16}, C^9H^{18}, $C^{10}H^{20}$... etc., présentent dans leur composition un rapport semblable à celui qui existe entre leurs générateurs. Ce sont donc encore des corps homologues et leur ensemble constitue une seconde série homologue dont les divers termes peuvent être exprimés par la formule générale C^nH^{2n}.

L'hydrogène carboné CH^2 ne peut plus perdre d'hydrogène sans retourner à l'état de carbone, mais les hydrocarbures suivants peuvent encore perdre H^2 et produire les composés

$$C^2H^2, C^3H^4, C^4H^6, C^5H^8, C^6H^{10}, C^7H^{12}, C^8H^{14}, C^9H^{16}, C^{10}H^{18},$$

lesquels constituent une troisième série homologue qui peut être exprimée par la formule générale C^nH^{2n-2}.

Continuant à enlever de l'hydrogène aux hydrocarbures de la troisième série, on obtiendrait une quatrième série, puis en partant de celle-ci une cinquième, puis une sixième.... et ainsi de suite.

L'ensemble de ces séries forme une vaste série qui les comprend

toutes. Cette série d'un nouvel ordre, dont chaque terme est une série homologue entière, se nomme série isologue; elle est fondée sur ce caractère que chacune des séries qu'elle renferme a une expression générale qui diffère de celle de la série homologue précédente par H^2 en moins et de celle de la série homologue suivante par H^2 en plus. On a, en effet, pour ces expressions générales :

$$C^nH^{2n+2},\quad C^nH^{2n},\quad C^nH^{2n-2},\quad C^nH^{2n-4},\quad C^nH^{2n-6},\quad C^nH^{2n-8},$$
$$C^nH^{2n-10},\quad C^nH^{2n-12},\ \text{etc.}$$

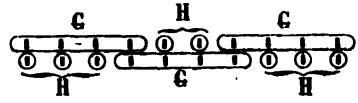
Chaque terme d'une série homologue présente vis-à-vis du terme correspondant des autres séries homologues les mêmes rapports qui se montrent entre les expressions générales de ces séries, c'est-à-dire diffèrent entre eux par une ou plusieurs fois H^2 en plus ou en moins. Les corps qui présentent ces rapports sont dits isologues.

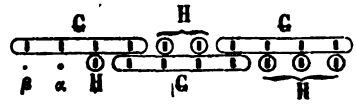
Jusqu'ici nous avons supposé que chaque série homologue est simple, c'est-à-dire que chacune des formules précédentes s'applique à un hydrocarbure unique. Les faits montrent qu'il n'en est cependant pas ainsi.

Dans les développements qui précèdent, nous avons montré comment à chaque hydrocarbure saturé répondant à la formule C^nH^{2n+2}, correspondent une foule d'autres hydrocarbures non saturés, lesquels, d'après leurs relations avec les premiers, doivent fonctionner comme des radicaux di, tri, tétra, hexa..... atomiques.

Considérons pour le moment la série saturée C^nH^{2n+2} et la série la plus voisine C^nH^{2n}, et pour mieux concréter notre pensée, prenons dans ces séries deux hydrocarbures contenant la même quantité de carbone, tels que les composés C^3H^8 et C^3H^6.

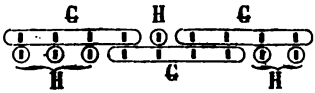
Il est clair que C^3H^6 peut avoir une constitution analogue à C^3H^8, à cette différence près, que deux des atomes d'hydrogène qui concouraient à former le composé C^3H^8 ne s'y rencontrent plus et laissent, par suite, vides deux centres d'attraction. Les dessins qui suivent montrent ces relations :





Les lettres C indiquent les atomes de carbone, les lettres H les atomes d'hydrogène, et les lettres grecques α et β, les centres d'attraction restés libres dans l'hydrocarbure C^3H^6. Mais il serait également possible que les trois atomes de carbone qui entrent dans la constitution du composé C^3H^6 chevauchassent davantage l'un sur l'autre et perdissent plus de quatre atomicités, ce chiffre quatre n'exprimant que la quantité minima qu'ils peuvent perdre.

On comprend par exemple que le corps C^3H^6 puisse avoir la forme ci-contre



dans laquelle on ne trouve plus aucun centre d'attraction libre.

Ainsi donc, la théorie indique qu'il peut y avoir deux hydrocarbures isomères répondant à la formule C^3H^6, l'un saturé, l'autre dérivé de l'hydrogène carboné C^3H^6 et fonctionnant comme un radical diatomique.

Le raisonnement que nous avons appliqué au corps C^3H^6 étant également applicable à tous ses homologues, nous pouvons dire que pendant que chaque terme est simple au point de vue de la saturation dans la série C^nH^{2n+2}, il est possible que chaque terme soit double dans la série C^nH^{2n}.

Si nous faisons maintenant le même raisonnement sur la série C^nH^{2n-2}, nous trouverons pour chaque terme trois isomères possibles, l'un dérivant du terme correspondant de la première série par élimination de H^4, et fonctionnant comme radical tétratomique; le deuxième dérivant du terme correspondant saturé de la deuxième série, et faisant fonction de radical diatomique, le troisième saturé.

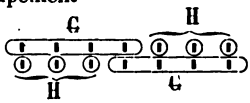
Nous trouverions de même pour la quatrième série quatre isomères à chaque terme, pour la cinquième cinq, et en général, pour une série quelconque, un nombre d'isomères égal au nombre qui représente le numéro d'ordre de la série.

Le tableau général des hydrocarbures classés en séries, prend alors la forme représentée dans la planche ci-contre. Dans cette planche, l'atomicité des radicaux est indiquée par des virgules ou des chiffres romains, et le signe *o* indique la saturation.

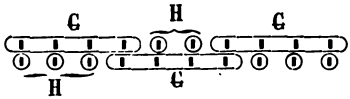
Les isoméries qui proviennent des différences de saturation, et qui sont indiquées dans ce tableau, sont encore loin d'être les seules possibles; chaque hydrocarbure, saturé ou non, peut avoir des isomères du

même degré de saturation que lui, et cela en nombre d'autant plus grand qu'il renferme plus de carbone. Ces isoméries tiennent à ce que les atomes de carbone, pour échanger entre eux un certain nombre d'atomicités, peuvent se grouper de différentes manières :

Si nous prenons les hydrocarbures CH^4, C^2H^6 et C^3H^8, nous voyons qu'ils ne peuvent pas avoir d'isomères. Le premier renferme un seul atome de carbone, et les deux autres en renferment trop peu pour que divers groupements puissent se produire. Entre deux atomes de carbone, qui n'échangent qu'une atomicité; il n'y a évidemment que le groupement



de possible. Lorsque les atomes de carbone s'élèvent au nombre de trois, on ne peut les concevoir unis que de la manière suivante



où l'un des trois atomes perd deux atomicités, et les deux autres une, à moins toutefois qu'ils ne chevauchent davantage, et donnent un hydrocarbure moins hydrogéné que C^3H^8.

Mais si l'on considère l'hydrocarbure C^4H^{10}, on trouve qu'il peut avoir deux isomères. En effet, la condition d'existence de cet hydrocarbure est que les quatre atomes de carbone perdent en tout six atomicités. Or, cette condition peut être remplie de deux manières différentes.

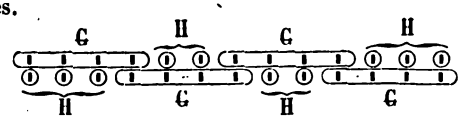


Fig. α.

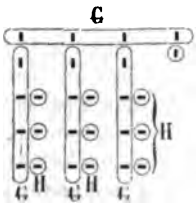


Fig. β.

Ou bien, comme dans la figure α, les quatre atomes forment une chaîne dans laquelle les deux atomes moyens perdent chacun deux atomicités, tandis que les deux extrêmes n'en perdent qu'une.

Ou bien, comme dans la figure β; un atome de carbone échange trois atomicités avec trois autres atomes du même corps qui, eux n'en perdent qu'une chacun, de là, les deux hydrocarbures isomères C^4H^{10} et $C\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \\ H \end{cases}$.

Par des raisons analogues, on trouverait à l'hydrocarbure C^5H^{12}, trois isomères possibles; à l'hydrocarbure C^6H^{14}, quatre isomères possibles, et ainsi de suite.

Ainsi, en partant de l'atomicité du carbone, on peut déduire quels sont les hydrogènes carbonés qui existent ou tout au moins que la théorie permet d'espérer, et l'on peut classer tous ces hydrocarbures en séries homologues, reliées entre elles et formant une vaste série isologue qui les embrasse toutes.

Si, maintenant, nous examinons quelles doivent être les propriétés des hydrocarbures saturés des différentes séries, nous nous convaincrons qu'en perdant 1, 2, 3... *n* atomes d'hydrogène, ces composés pourront produire des radicaux mono, di, tri... *n* atomiques. Parmi ces radicaux, ceux d'atomicité impaire ne sont autres que les hydrocarbures non saturés indiqués dans le tableau. Les radicaux d'une atomicité paire n'y figurent pas, parce qu'ils ne peuvent pas exister à l'état de liberté.

A l'hydrocarbure saturé C^8H^{18}, je suppose, correspondront les radicaux C^8H^{17}, monoatomique; C^8H^{16}, diatomique; C^8H^{15}, triatomique; C^8H^{14}, tétratomique.... etc.

L'expérience a démontré d'autre part que dans tout radical monoatomique on peut substituer 1 atome d'oxygène à 2 d'hydrogène; que dans un radical diatomique on peut substituer 1 atome d'oxygène à 2 d'hydrogène, ou 2 d'oxygène à 4 d'hydrogène; que dans les radicaux triatomiques on peut substituer 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène à 2, 4 ou 6 atomes d'hydrogène, qu'en un mot, dans un radical hydrocarboné quelconque, on peut substituer O à H^2 un nombre de fois égal au nombre qui représente l'atomicité du radical.

Ces substitutions ne changent d'ailleurs en rien l'atomicité du radical, qui reste après ce qu'elle était avant. Seulement le radical devient de plus en plus électronégatif à mesure que l'oxygène y rem-

place plus complétement l'hydrogène. Un même hydrocarbure saturé peut donc donner naissance à un grand nombre de radicaux, oxygénés ou non.

A l'hydrocarbure C^8H^{18}, par exemple, correspondront les radicaux suivants :

$C^8H^{17\prime}$	$C^8H^{16\prime\prime}$	$C^8H^{15\prime\prime\prime}$	$C^8H^{14\text{iv}}$	$C^8H^{13\text{v}}$	$C^8H^{12\text{vi}}$
$C^8H^{15}O^{\prime}$	$C^8H^{14}O^{\prime\prime}$	$C^8H^{13}O^{\prime\prime\prime}$	$C^8H^{12}O^{\text{iv}}$	$C^8H^{11}O^{\text{v}}$	$C^8H^{10}O^{\text{vi}}$
	$C^8H^{12}O^{2\prime\prime}$	$C^8H^{11}O^{2\prime\prime\prime}$	$C^8H^{10}O^{2\text{iv}}$	$C^8H^{9}O^{2\text{v}}$	$C^8H^{8}O^{2\text{vi}}$
		$C^8H^{9}O^{3\prime\prime\prime}$	$C^8H^{8}O^{3\text{iv}}$	$C^8H^{7}O^{3\text{v}}$	$C^8H^{6}O^{3\text{vi}}$
			$C^8H^{6}O^{4\text{iv}}$	$C^8H^{5}O^{4\text{v}}$	$C^8H^{4}O^{4\text{vi}}$
				$C^8H^{3}O^{5\text{v}}$	$C^8H^{2}O^{5\text{vi}}$
					$C^8O^{6\text{vi}}$

Chacun de ces radicaux peut donner naissance à tout un ensemble de composés qui se rangent autour de lui comme autour d'un centre.

Cet ensemble de composés a reçu le nom de groupe, et le radical autour duquel ils se rangent se nomme pivot.

Les divers radicaux pivots de groupes viennent naturellement tous se ranger autour de l'hydrocarbure dont ils dérivent et qui se nomme leur hydrocarbure fondamental.

L'ensemble de tous les groupes qui pivotent autour d'un hydrocarbure fondamental forme ce qu'on appelle une série hétérologue.

Les hydrocarbures saturés ne sont pas les seuls qui puissent engendrer des séries hétérologues. Un hydrocarbure non saturé quelconque peut, dans certaines conditions, se comporter comme s'il était saturé, la seule différence résidant alors dans les propriétés des composés formés qui sont toujours au même degré de saturation que l'hydrocarbure d'où ils dérivent.

Il résulte de là qu'à chaque terme de la première série homologue doit correspondre, au point de vue de la saturation, une seule série hétérologue; à chaque terme de la seconde, 2; à chaque terme de la troisième, 3..., et ainsi de suite.

L'ensemble des diverses séries hétérologues dont les termes sont isomères chacun à chacun et ne diffèrent que par le degré de saturation constitue des séries d'un nouvel ordre. Ces séries n'ont reçu jusqu'ici aucun nom, parce que personne, que je sache, n'en a avant moi signalé la possibilité; on pourrait les nommer séries *eikologues*, du grec εἰκώς, *semblable*.

Ainsi donc, autour de chaque radical, se range un *groupe* dont ce radical est le pivot.

Les divers groupes réunis autour d'un même hydrocarbure fondamental constituent une série *hétérologue*. Les diverses séries hétérologues dérivées d'hydrocarbures fondamentaux isomères au point de vue de la saturation forment une série *eikologue*. Les diverses séries eikologues, dont tous les termes sont homologues entre eux, forment une série *homologue*. Enfin, l'ensemble de toutes les séries homologues forme la grande série isologue qui comprend tous les corps de la chimie organique.

Je dis que les séries précédentes renferment tous les corps de la chimie organique, bien qu'on ignore encore la place que doivent y occuper certains composés. Cette ignorance tient, en effet, non à ce que ces composés n'y ont pas leur place, mais bien à ce qu'ils ont été encore trop peu étudiés pour qu'on sache quelle est cette place.

Tous les corps que la classification sériaire laisse prévoir sont loin d'être connus. Trois séries homologues seulement, celle dont les hydrocarbures ont pour formule générale C^nH^{2n+2}, celle où ils ont pour formule C^nH^{2n}, et celle où ils ont pour formule C^nH^{2n-6}, sont bien étudiées. Dans toutes les autres séries, on ne connaît que quelques termes çà et là; les autres restent à découvrir. De plus, la classification laisse prévoir un nombre immense d'isomères dont très-peu sont connus jusqu'à ce jour, et dont la découverte ne pourra être que le fruit de nouvelles et nombreuses expériences.

Enfin, nous sommes loin d'affirmer que tous les corps indiqués soient réellement possibles. Dans les déductions qui nous ont servi à établir leurs formules, nous n'avons pas tenu compte des lois suivant lesquelles décroît la stabilité des corps à mesure que la molécule se complique, lois qui doivent limiter beaucoup le nombre des composés réalisables. Jusqu'ici ces lois ne sont pas connues; elles ne pourront l'être que lorsque de nombreuses découvertes auront rendu les séries plus complètes qu'elles ne le sont aujourd'hui. La classification actuelle n'est donc qu'un grand tableau qui embrasse les formules déduites algébriquement de tous les composés organiques possibles ou impossibles. La connaissance des lois qui régissent la stabilité des corps complétera seule cette classification en lui assignant ses justes limites.

Il est évident qu'en partant de l'atomicité d'un corps quelconque on pourrait déduire algébriquement la série de tous ses composés

théoriquement possibles, et, plus tard, la série de ses composés réalisables, lorsqu'on connaîtra les lois de la stabilité des corps.

Or, les éléments étant classés en série d'après leur atomicité, d'une part, et d'après leurs polarités électriques, de l'autre, l'ensemble de la chimie entière constituera une vaste série.

Enfin, dans toutes ces séries, les propriétés physiques et chimiques se modifiant selon des lois qui pourront être découvertes, nous prévoyons, dès aujourd'hui, un état de la chimie où, sans avoir étudié en détail les propriétés des divers corps et connaissant seulement le nombre, l'atomicité et la polarité électrique des éléments, on pourra déterminer, par un calcul très-simple, les formules, les propriétés et le mode de génération de tous les composés possibles.

Nous n'avons pas besoin de montrer tout ce qu'a de grand une telle conception.

HYDROCARBURES

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n+2}. Cette série ne contient et ne peut contenir que des hydrocarbures saturés.

ÉTAT NATUREL, PRÉPARATION. 1° Beaucoup d'hydrocarbures de cette série existent à l'état naturel. Le gaz CH^4 se dégage dans les marais, et MM Cahours et Pelouze ont pu retirer des pétroles d'Amérique, au moyen de la distillation fractionnée, les composés

C^4H^{10}, C^5H^{12}, C^6H^{14}, C^7H^{16}, C^8H^{18}, C^9H^{20}, $C^{10}H^{22}$, $C^{11}H^{24}$, $C^{12}H^{26}$, $C^{13}H^{28}$, $C^{14}H^{30}$, $C^{15}H^{32}$ et $C^{16}H^{34}$.

De plus, il n'est pas douteux, d'après ces chimistes, que les parties du pétrole qui bouillent plus haut que le composé $C^{16}H^{34}$ ne renferment encore d'autres hydrocarbures homologues des précédents.

2° Ces hydrocarbures prennent naissance lorsque les acides qui répondent, soit à la formule $C^{n+1}H^{2n+2}O^2$, soit à la formule $C^{n+2}H^{2n+2}O^4$, sont soumis à des influences qui peuvent leur faire perdre de l'anhydride carbonique.

$$C^{n+1}H^{2n+2}O^2 = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + C^nH^{2n+2}$$

$$C^{n+2}H^{2n+2}O^4 = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^2} + C^nH^{2n+2}$$

Généralement, on chauffe ces acides avec un excès d'alcali ; il est toutefois important de noter qu'à la température où l'on est obligé d'opérer, l'anhydride carbonique exerce une action oxydante sur les hydrocarbures formés. Au lieu des corps saturés dont nous parlons, on obtient le plus souvent, par suite de cette réaction secondaire, des produits moins hydrogénés. On réussit toutefois très-bien à préparer, par ce procédé, le gaz des marais, au moyen de l'acide acétique, et les hydrures d'hexyle et d'octyle à l'aide des acides subérique et sébacique :

$$\underset{\text{Acétate de potasse.}}{C^2H^3KO^2} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Carbonate potassique.}}{CK^2O^3} + \underset{\text{Gaz des marais.}}{CH^4}$$

$$\underset{\text{Subérate de potasse.}}{C^8H^{12}K^2O^4} + \underset{\text{Potasse.}}{2KHO} = \underset{\text{Carbonate de potasse.}}{2CK^2O^3} + \underset{\text{Hydrure d'hexyle.}}{C^6H^{14}}$$

$$\underset{\text{Sébate de potasse.}}{C^{10}H^{16}K^2O^4} + \underset{\text{Potasse.}}{2KHO} = \underset{\text{Carbonate potassique.}}{2CK^2O^3} + \underset{\text{Hydrure d'octyle.}}{C^8H^{18}}$$

3° On obtient les mêmes hydrocarbures en soumettant à l'action simultanée du zinc et de l'eau des composés qui dérivent des alcools correspondants, et qui représentent l'hydrocarbure cherché, dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par de l'iode. Cette opération doit se faire dans des tubes scellés à la lampe, elle exige une température de 200° environ :

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{2C^2H^5I} + \underset{\text{Zinc.}}{2Zn} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Hydrate de zinc.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Iodure de zinc.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Hydrure d'éthyle.}}{2C^2H^6}$$

Au lieu de chauffer ensemble les iodures des radicaux hydrocarbonés, l'eau et le zinc, on peut préparer d'abord une combinaison de ces radicaux avec le zinc (v. composés organo-métalliques) et décomposer cette combinaison par l'eau.

$$\underset{\text{Zinc éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Zn''} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Hydrate de zinc.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Hydrure d'éthyle.}}{2C^2H^6}$$

4° On prépare encore ces hydrogènes carbonés à l'aide d'autres hydrogènes carbonés renfermant 2 atomes d'hydrogène de moins qu'eux, et dont beaucoup ont été obtenus par synthèse directe à l'aide des éléments.

Pour obtenir les carbures d'hydrogène C^nH^{2n+2} au moyen des car-

bures C^nH^{2n}, on combine ces derniers au brome. Le composé formé $C^nH^{2n}Br^2$ étant chauffé à 275° avec un mélange d'iodure de potassium, d'eau et de cuivre, se décompose. L'hydrocarbure C^nH^{2n} se régénère en partie, et en partie il se transforme en hydrocarbure C^nH^{2n+2}.

5° Un de ces hydrocarbures, le gaz des marais CH^4, a été obtenu synthétiquement par l'action simultanée du sulfure de carbone et de l'acide sulfhydrique sur le cuivre chauffé au rouge. Dans ce cas, le carbone et l'hydrogène, devenus libres, s'unissent à l'état naissant.

6° Plusieurs de ces hydrocarbures ont été obtenus par l'action de la chaleur rouge sur les butyrates et les acétates.

7° Ces corps prennent naissance pendant la distillation sèche du boghead, du cannel-coal et des matières grasses.

8° En distillant l'alcool amylique avec le chlorure de zinc, M. Wurtz a obtenu l'hydrure d'amyle C^5H^{12} et plusieurs de ses homologues. Il se forme en même temps dans cette réaction des hydrocarbures appartenant à la série C^nH^{2n}, et d'autres hydrocarbures moins hydrogénés encore, mais imparfaitement étudiés.

9° M. Schutzenberger vient de découvrir que l'hydrocarbure C^2H^6 (méthyle ou hydrure d'éthyle) se produit mêlé d'anhydride carbonique lorsqu'on fait agir l'anhydride acétique à chaud sur le bioxyde de barium.

$$\underset{\text{Anhydride acétique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Bioxyde de barium.}}{BaO^2} = \underset{\text{Acétate de barium.}}{Ba''\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^2} + C^2H^6$$

Propriétés. 1° Tous ces carbures d'hydrogène sont saturés, ce qui signifie qu'aucun d'eux ne peut s'unir ni au chlore, ni au brome, ni aux radicaux monoatomiques en général.

2° Soumis à l'influence du brome ou du chlore, ces hydrocarbures peuvent échanger leur hydrogène contre ces métalloïdes. Ceux des composés ainsi formés qui renferment un seul atome de chlore ou de brome, sont susceptibles d'échanger cet atome de chlore ou de brome contre le résidu OH, il se produit alors un alcool. Nous verrons, au sujet des alcools, comment on peut produire cette substitution.

3° Les produits trichlorés paraissent se décomposer avec formation d'un acide monobasique répondant à la formule $C^nH^{2n}O^2$ sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse. Au moins a-t-on

constaté que, dans ces conditions, le gaz des marais trichloré (chloroforme) $CHCl^3$ se transforme en acide formique, et l'hydrure d'éthyle trichloré en acide acétique.

$$\underset{\text{Hydrocarbure trichloré.}}{C^nH^{2n-1}Cl^3} + \underset{\text{Potasse.}}{4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O)} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{3\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\})} + \underset{\text{sel potassique.}}{C^nH^{2n-1}KO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

4° L'acide azotique attaque les termes supérieurs de cette série avec production de dérivés dans lesquels l'hydrogène de l'hydrocarbure est partiellement remplacé par le groupe AzO^2. Ainsi, avec l'hydrure de capryle C^8H^{18} on obtient le composé $C^8H^{17}(AzO^2)$. Les termes inférieurs de la série ne subissent aucune action de la part de l'acide azotique. Mais indirectement on a obtenu des dérivés de ces corps où l'hydrogène est remplacé par le radical AzO^2. On désigne ces composés sous le nom de dérivés nitrés, et la substitution qui leur donne naissance est dite substitution nitrée.

A partir de l'hydrocarbure C^4H^{10} qui peut avoir deux isomères, tous les termes de cette série peuvent en avoir aussi, et le nombre de ces isomères possibles s'accroît d'une unité pour chaque atome de carbone ajouté à C^4H^{10}. Ainsi C^5H^{12} aura trois isomères possibles, C^6H^{14} quatre, C^7H^{16} cinq, etc.; tous ces isomères, bien entendu, seraient également saturés.

Nomenclature. — Diverses nomenclatures ont été proposées pour ceux de ces hydrocarbures actuellement connus; d'abord on les a supposés constitués par l'union d'un radical monoatomique avec l'hydrogène, et on les a nommés hydrures de ces radicaux.

C'est ainsi que le gaz des marais CH^4 a reçu la formule CH^3H et a été désigné sous le nom d'hydrure de méthyle, que le gaz C^2H^6 a reçu la formule C^2H^5H et a été nommé hydrure d'éthyle... etc.

Plus tard, M. Berthelot a proposé de tirer leurs noms de l'acide monobasique que l'on peut en faire dériver. Le gaz des marais est alors devenu le *formène;* l'hydrure d'éthyle, l'*acétène* et ainsi de suite.

Enfin, MM. Cahours et Pelouze appliquant à ces corps une nomenclature analogue à celle qu'adopta Gerhardt pour les radicaux monoatomiques hydrocarbonés qu'on en dérive, ont proposé de déduire leur nom du nombre d'atomes de carbone qu'ils renferment. Le gaz des marais devient alors le *protylène*, l'hydrure d'éthyle le *deutylène*..., etc.

Nous donnons ci-dessous les formules de ceux de ces hydrocarbures qui sont connus, avec les noms qui leur correspondent dans ces trois nomenclatures, dont la dernière nous paraît devoir être préférée :

	NOMS DE GERHARDT.	NOMS DE BERTHELOT.	NOMS DE CAHOURS ET PELOUZE.
CH^4.	hydrure de méthyle. . .	formène. . .	protylène.
C^2H^6.	hydrure d'éthyle.. . . .	acétène.. . .	deutylène.
C^3H^8.	hydrure de propyle. . .	propionène. .	tritylène.
C^4H^{10}.	hydrure de butyle. . . .	butyrène. . .	tétrylène.
C^5H^{12}.	hydrure d'amyle.	valérène. . .	pentylène.
C^6H^{14}.	hydrure d'hexyle.. . . .	caproène. . .	hexylène.
C^7H^{16}.	hydrure d'heptyle. . . .	œnanthylène.	heptylène.
C^8H^{18}.	hydrure d'octyle. . . .	caprylène. .	octylène.
C^9H^{20}.	hydrure de nonyle.. . .	pélargonène..	nonylène.
$C^{10}H^{22}$.	hydrure de décyle. . . .		décylène.
$C^{11}H^{24}$.	hydrure d'undécyle. . .	rutène.. . .	undécylène.
$C^{12}H^{26}$.	hydrure de bidécyle. . .	laurène. . .	bidécylène.
$C^{13}H^{28}$.	hydrure de tridécyle. . .	cocinène. .	tridécylène.
$C^{14}H^{30}$.	hydrure de tétradécyle. .	myrystène. .	tétradécylène.
$C^{15}H^{32}$.	hydrure de pentadécyle. .	benène. . .	pentadécylène.
$C^{16}H^{34}$.	hydrure d'hexadécyle. .	palmitène. .	hexadécylène.

Nous ferons remarquer que les mots hexylène, heptylène, octylène, monylène.... qui sont proposés par MM. Cahours et Pelouze pour désigner les corps C^6H^{14}, C^7H^{16}, C^8H^{18}, C^9H^{20}... sont employés par la plupart des chimistes pour désigner les hydrocarbures :

$$C^6H^{12}, C^7H^{14}, C^8H^{16}, C^9H^{18}...$$

Pour éviter la confusion, et bien que nous considérions les noms proposés par MM. Cahours et Pelouze comme excellents en eux-mêmes, nous nous servirons de préférence des noms qui se trouvent dans la première colonne.

ÉTUDE DES HYDROCARBURES C^nH^{2n+2} LES PLUS IMPORTANTS.

Gaz des marais CH^4. Il se produit naturellement dans le fond des marais par la putréfaction des matières organiques. En remuant le fond des eaux stagnantes, on voit se dégager des bulles qui sont

un mélange de ce gaz, d'azote, d'anhydride carbonique, et quelquefois d'acide sulfhydrique.

Le gaz des marais se rencontre malheureusement aussi dans les mines de houille, où il se mélange avec l'air, et produit un gaz détonant, connu sous le nom de feu grisou ou feu terrou. L'explosion a lieu lorsque les mineurs arrivent avec une lampe allumée au milieu du gaz inflammable. Pour éviter cet accident, Davy a eu l'idée d'entourer la lampe des mineurs d'une cage en toile métallique. Cette toile refroidit assez la flamme due à l'explosion, pour que celle-ci se produise seulement dans l'intérieur de la cage et ne se propage pas au dehors. Comme l'explosion interne éteint ces lampes, on fixe sur leur mèche plusieurs fils de platine. Ces fils restent incandescents pendant tout le temps que le mineur se trouve dans l'atmosphère inflammable, et répandent assez de lueurs pour lui permettre de se diriger dans l'obscurité. Les lampes de Davy éclairant moins que les autres à cause de l'enveloppe en toile métallique, on y adapte des réflecteurs en étain placés derrière la flamme. Le grisou ne renferme généralement ni gaz oléfiant C^2H^4, ni oxyde de carbone. Il paraît devoir son origine à une putréfaction opérée par l'eau.

Le gaz des marais sort aussi de terre dans beaucoup de localités. On connaît des sources de ce gaz qui brûlent depuis les temps les plus reculés. De ce nombre sont celles du mont Chimère, sur les côtes de l'Asie Mineure. Les volcans de boue, que l'on rencontre dans un grand nombre de lieux, sont des espèces d'éruptions boueuses, causées par ce gaz qui se dégage en traversant des couches d'argile imprégnée d'eau salée et de matières bitumineuses.

Le gaz des marais se produit en même temps que d'autres carbures d'hydrogène lorsqu'on chauffe au rouge les substances organiques d'une constitution même très-simple. M. Berthelot a pu l'obtenir en faisant passer des vapeurs d'acide formique CH^2O^2 à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge.

M. Dumas a fait connaître un procédé qui permet d'obtenir ce gaz presque pur, et qui consiste à chauffer dans une cornue un mélange de deux parties d'acétate de soude cristallisé, de deux parties d'hydrate potassique et de trois parties de chaux vive pulvérisée. La chaux a pour but de rendre moins intense l'action de la potasse sur le verre de la cornue, qui sans cela serait immanquablement percée. La réaction est la suivante (*voy.* 2° procédé général).

$$\underset{\text{Acétate de potasse.}}{C^2H^3NaO^2} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Carbonate de potasse et de soude.}}{CNaKO^3} + \underset{\text{Gaz des marais.}}{CH^4}$$

Le procédé de M. Dumas est au fond un procédé analytique; mais il est devenu synthétique depuis que M. Kolbe a obtenu l'acide trichloracétique au moyen des éléments, et M. Melsens, l'acide acétique, à l'aide de l'acide trichloracétique.

M. Melsens a encore réussi à préparer le gaz des marais, en soumettant le chlorure de carbone, CCl^4, que M. Kolbe obtient synthétiquement, à l'action de l'hydrogène naissant, développé au moyen de l'eau et de l'amalgame de sodium.

$$\underset{\text{Perchlorure de carbone.}}{CCl^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{4\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Gaz des marais.}}{CH^4}$$

M. Berthelot a obtenu ce gaz, en faisant passer un mélange d'acide sulfhydrique et de vapeurs de sulfure de carbone sur du cuivre chauffé au rouge. Le cuivre s'empare du soufre, tandis que le charbon et l'hydrogène à l'état naissant réagissent l'un sur l'autre et se combinent. Cette réaction est très-compliquée; elle donne naissance non-seulement au gaz des marais, mais encore à beaucoup d'autres corps.

Enfin si l'on veut avoir du gaz des marais absolument pur il faut décomposer le zinc-méthyle par l'eau (*voy.* 3° procédé général).

$$\underset{\text{Zinc méthyle.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}Zn''} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Hydrate de zinc.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Gaz des marais.}}{2CH^4}$$

Le gaz des marais est incolore, il n'a ni odeur ni saveur, il n'exerce aucune action sur les papiers réactifs, et exige pour se dissoudre 18,36 fois son volume d'eau à 0°; son pouvoir réfringent est 1,504, et sa densité 0,5576.

Le gaz des marais n'entretient pas la respiration, mais n'est pas toxique. S'il est mêlé d'une suffisante quantité d'oxygène, on peut en effet le respirer sans danger.

Lorsqu'on dirige ce gaz à travers un tube chauffé au rouge, il double de volume en se convertissant en hydrogène, en même temps que du charbon se dépose. Un grand nombre d'étincelles électriques donnent lieu au même résultat.

$$\underset{\text{Gaz des marais.}}{CH^4} = \underset{\text{Charbon.}}{C} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)}$$

Dans cette réaction, il se produit, en outre, toujours un peu de matières huileuses.

Le gaz des marais brûle facilement avec une flamme peu éclairante. Mêlé à l'air ou à l'oxygène, il détone par l'approche d'un corps en ignition.

Le chlore agit d'une manière très-différente sur le gaz des marais, selon les conditions de l'expérience. Fait-on un mélange de quatre volumes de chlore et de deux volumes de gaz des marais, aucune réaction ne se manifeste dans l'obscurité, mais sous l'influence de l'étincelle électrique ou de la lumière solaire une violente explosion a lieu; du charbon se dépose, et de l'acide chlorhydrique prend naissance; la lumière ne détermine cette réaction qu'après quelque temps.

$$\underset{\text{Gaz des marais.}}{CH^4} + \underset{\text{Chlore.}}{2\begin{pmatrix}Cl\\Cl\end{pmatrix}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{4\begin{pmatrix}H\\Cl\end{pmatrix}} + \underset{\text{Carbone.}}{C}$$

Fait-on, au contraire, un mélange d'un volume de gaz des marais, d'un volume d'anhydride carbonique et d'un excès de chlore, il se produit un liquide qui renferme du chloroforme et du perchlorure de carbone.

$$\underset{\text{Gaz des marais.}}{CH^4} + \underset{\text{Chlore.}}{3\begin{pmatrix}Cl\\Cl\end{pmatrix}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3\begin{pmatrix}H\\Cl\end{pmatrix}} + \underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3}$$

$$\underset{\text{Gaz des marais.}}{CH^4} + \underset{\text{Chlore.}}{4\begin{pmatrix}Cl\\Cl\end{pmatrix}} = \underset{\text{Acide Chlorhydrique.}}{4\begin{pmatrix}H\\Cl\end{pmatrix}} + \underset{\text{Perchlorure de carbone.}}{CCl^4}$$

Enfin, fait-on réagir le chlore sur un excès de gaz des marais, il se forme du chlorure de méthyle ou un isomère de ce corps.

$$\underset{\text{Gaz des marais.}}{CH^4} + \underset{\text{Chlore}}{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}} + \underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{CH^3Cl}$$

Ce dernier corps, soumis à l'action de l'acétate d'argent par M. Berthelot, a échangé son chlore contre de l'oxacétyle, et a fourni ainsi de l'acétate de méthyle d'où l'on a pu retirer de l'alcool méthylique par la saponification.

$$\underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{CH^3Cl} + \underset{\text{Acétate d'argent.}}{\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Chlorure d'argent.}}{AgCl} + \underset{\text{Acétate de méthyle}}{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\Big\}O}$$

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acétate de méthyle. — Hydrate potassique. — Acétate potassique. — Alcool méthylique.

Sous l'influence simultanée de l'humidité, du chlore et de la lumière solaire, le gaz des marais se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique, et de l'anhydride carbonique ou de l'oxyde de carbone.

$$CH^4 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 4\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 8\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + CO^2$$

Gaz des marais. — Eau. — Chlore. — Acide chlorhydrique. — Anhydride carbonique.

Le brome attaque difficilement ce gaz.

L'oxychlorure de carbone le convertit en acide chlorhydrique et en chlorure d'acétyle.

$$CH^4 + CO''Cl^2 = HCl + \left.\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H^3\\O\end{matrix}\right.\\C\left\{\begin{matrix}\\Cl\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Gaz des marais. — Chlorure de carbonyle. — Acide chlorhydrique. — Chlorure d'acétyle.

L'acide azotique concentré mélangé même avec de l'acide sulfurique est sans action sur le gaz des marais. Il en est de même du chlorure de soufre, du perchlorure de phosphore et du chlorure d'antimoine échauffés.

Hydrure d'amyle C^5H^{12}. L'hydrure d'amyle se produit par la réaction de l'iodure d'amyle sur le zinc et l'eau (*voy.* 5e procédé général) à une température de 142° environ.

$$2C^5H^{11}I + 2Zn + 2H^2O = \left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + Zn''I^2 + 2C^5H^{12}$$

Iodure d'amyle. — Zinc. — Eau. — Hydrate de zinc. — Iodure de zinc. — Hydrure d'amyle.

Au lieu de faire agir simultanément l'eau et le zinc sur l'iodure d'amyle, on peut décomposer par l'eau l'amylure de zinc $Zn''(C^5H^{11})^2$:

$$Zn''\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = Zn''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + 2C^5H^{12}$$

Zinc-amyle. — Eau. — Hydrate de zinc. — Hydrure d'amyle.

L'hydrure d'amyle prend encore naissance en même temps que l'amylène, lorsqu'on décompose l'alcool amylique par le chlorure de zinc. Comme la déshydratation de l'alcool amylique ne devrait don-

ner que de l'amylène ou des homologues supérieurs de ce corps, la production de l'hydrure d'amyle est nécessairement liée à celle d'hydrocarbures moins hydrogénés que l'amylène (Wurtz). Pour avoir l'hydrure d'amyle pur, on recueille le produit qui passe de 30° à 40°, on le traite par le brome qui s'empare de l'amylène et l'on distille de nouveau. L'hydrure d'amyle, qui bout à 30°, se sépare alors facilement du bromure d'amylène qui bout à 90°.

L'hydrure d'amyle se rencontre tout formé dans les pétroles d'Amérique.

C'est un liquide incolore et transparent, fort mobile et d'une odeur agréable et éthérée, il a une densité de 0,6385 à 14°,2, ce qui en fait le plus léger des liquides connus. Il bout à + 30°, et ne se solidifie pas à — 24°, sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,382.

L'hydrure d'amyle n'est pas miscible à l'eau, mais il se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther.

L'hydrure d'amyle brûle avec une flamme fort éclairante, mais fuligineuse, sa vapeur brûle sans fumée.

L'acide sulfurique concentré est sans action sur ce corps, il en est de même de l'acide azotique fumant, et d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique.

Le chlore se substitue à l'hydrogène de l'hydrure d'amyle; le dérivé monochloré paraît identique au chlorure d'amyle, au moins fournit-il de l'alcool amylique, lorsqu'on le soumet à l'action de l'acétate d'argent, et qu'on saponifie par les alcalis le produit de cette réaction.

L'oxychlorure de carbone en agissant sur les vapeurs d'hydrure d'amyle, donne lieu à une double décomposition, dont les produits sont de l'acide chlorhydrique et du chlorure de caproïle.

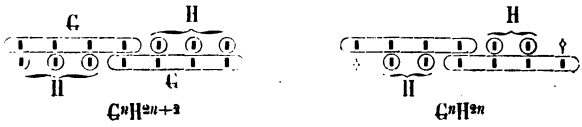
$$C^5\left\{\begin{matrix}H^5\\H^2\\H^2\\H^2\\H^5\end{matrix}\right. + CO''Cl^2 = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C^5\left\{\begin{matrix}H^5\\H^2\\H^2\\H^2\\H^2\\(COCl)'\end{matrix}\right.$$

Hydrure d'amyle. — Chlorure de carbonyle. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de caproïle.

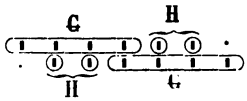
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n}. La théorie laisse prévoir pour chaque terme de cette série deux hydro-

gènes carbonés isomères, l'un saturé, et l'autre fonctionnant comme radical diatomique. Lorsque, en outre, un de ces hydrocarbures saturé ou non, peut avoir des isomères du même degré de saturation que lui, le nombre de ces isomères possibles est le même que le nombre d'isomères possible de l'hydrocarbure de la série C^nH^{2n+2} qui renferme la même quantité de carbone.

On s'explique la constitution des hydrocarbures actuellement connus de cette série, en admettant qu'elle est la même que dans la série précédente, à cette différence près que la chaîne qu'ils forment est fermée comme le montre la figure ci-dessous.



On pourrait tout aussi bien admettre que la chaîne est ouverte, et que ces hydrocarbures ne sont pas saturés, mais il est impossible de décider cette question. La figure ci-dissous indiquerait leur constitution conformément à cette dernière hypothèse.



Préparation. 1° Ces hydrocarbures peuvent être préparés par la réaction des corps avides d'humidité sur les alcools qui en diffèrent par une molécule d'eau.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4}$$

On se sert généralement, pour exécuter cette opération, de l'acide sulfurique concentré ou du chlorure de zinc.

M. Wurtz a constaté que lorsqu'on traite l'alcool amylique $C^5H^{12}O$ par le chlorure de zinc, il se forme, outre l'amylène C^5H^{10}, qui lui correspond, un grand nombre d'homologues supérieurs de ce corps. Nous avons vu que l'on obtient aussi, dans cette réaction, l'hydrure d'amyle C^5H^{12} et ses homologues, en même temps que des hydrocarbures moins hydrogénés que ceux qui répondent à la formule C^nH^{2n}. Ceux-ci ne sont pas connus en détail. Chose singulière, un tel phénomène ne s'observe plus avec l'alcool caprylique $C^8H^{18}O$

qui, bien que plus compliqué que l'alcool amylique, se dédouble beaucoup plus régulièrement que ce dernier, en donnant de l'eau et de l'octylène C^8H^{16};

2° Ces hydrocarbures prennent naissance lorsqu'on chauffe au rouge les acétates et les butyrates. On les isole des produits auxquels ils sont mélangés en les combinant au brome, et on les sépare ensuite de leurs bromures en chauffant ceux-ci à 275° avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium. M. Berthelot à qui est due la connaissance de cette réaction, a pu obtenir de la sorte l'éthylène, C^2H^4; le propylène, C^3H^6; le butylène, C^4H^8 et l'amylène, C^5H^{10}.

3° Ces composés prennent encore naissance par l'action d'un mélange de sulfure de carbone en vapeurs et d'hydrogène sulfuré sur le cuivre chauffé au rouge.

4° On peut produire un de ces hydrocarbures, l'amylène, en faisant réagir l'éthylure de zinc sur l'iodure d'allyle :

$$2\left(\begin{matrix}C^3H^5\\ I\end{matrix}\right\}) + \left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\ Zn''\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Zn''\\ I^2\end{matrix}\right\} + 2C^5H^{10}$$

Iodure d'allyle. — Éthylure de zinc. — Iodure de zinc. — Amylène.

ou l'iodure d'éthyle sur l'iodure d'allyle en présence du sodium ;

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^3H^5\\ I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\ Na\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}Na\\ I\end{matrix}\right\}) + C^5H^{10}$$

Iodure d'éthyle. — Iodure d'allyle. — Sodium. — Iodure de sodium. — Amylène.

Mais l'amylène ainsi obtenu est isomère et non identique avec l'amylène ordinaire. Tandis que ce dernier répond à la formule

$$\overset{H^3}{C}-\overset{H^2}{C}-\overset{H^2}{C}-\overset{H^2}{C}-\overset{H^2}{C}$$

l'amylène artificiel paraît correspondre à la formule

$$\overset{H^2}{C}-\overset{H^2}{C}-\overset{H}{C}-\overset{H^2}{C}-\overset{H^3}{C}$$

5° En faisant agir l'acide iodhydrique sur la mannite, on a obtenu un corps iodé (iodhydrate d'hexylène) répondant à la formule C^6H^{12},HI. Ce corps, traité par l'oxyde d'argent, fournit de l'hexylène :

$$2C^6H^{12}HI + Ag^2O = 2AgI + H^2O + 2C^6H^{12}$$

Iodhydrate d'hexylène. — Oxyde d'argent. — Iodure d'argent. — Eau. — Hexylène.

Par un procédé identique on a pu se procurer le butylène C^4H^8 en partant de l'érythrite au lieu de partir de la mannite.

6° On obtient ces corps en faisant passer les éthers chlorhydriques des alcools correspondants sur de la chaux chauffée au rouge sombre :

$$\underset{\text{Éther amylchlorhydrique.}}{2C^5H^{11}Cl} + \underset{\text{Chaux.}}{CaO} = \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{Ca''Cl^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Amylène.}}{2C^5H^{10}}$$

7° M. Berthelot a obtenu le propylène C^3H^6 en faisant passer un mélange de gaz des marais et d'oxyde de carbone dans un tube chauffé au rouge :

$$\underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO} + \underset{\text{Gaz des marais.}}{2CH^4} = \underset{\text{Propylène.}}{C^3H^6} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

8° Le même propylène a été préparé par MM. Alexeïeff et Beilstein, au moyen du chloroforme et du zinc-éthyle :

$$\underset{\text{Chloroforme.}}{2CHCl^3} + \underset{\text{Zinc-éthyle.}}{3(C^2H^5)^2(Zn'')} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{3ZnCl^2} + \underset{\text{Propylène.}}{4C^3H^6} + \underset{\text{Gaz des marais.}}{2CH^4}$$

9° Les composés connus sous le nom d'hydrates d'ammoniums quaternaires, qui résultent de la substitution de quatre atomes d'un radical d'alcool aux quatre atomes d'hydrogène de l'oxyde d'ammonium se dédoublent, par la distillation, en une ammoniaque ternaire et en un hydrocarbure C^nH^{2n} :

$$\underset{\text{Hydrate de tétréthylammonium.}}{Az(C^2H^5)^4\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Triéthylamine.}}{Az(C^2H^5)^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4}$$

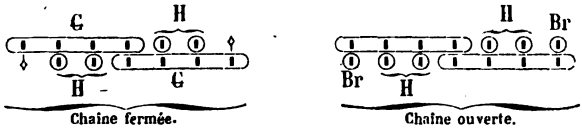
Lorsque plusieurs radicaux différents sont substitués à l'hydrogène de l'ammonium, c'est toujours le moins riche en carbone qui s'élimine à l'état d'hydrogène carboné C^nH^{2n}.

Exceptionnellement, l'hydrate de tétraméthyl-ammonium, au lieu de donner le méthylène par la distillation, fournit l'alcool méthylique et la triméthylamine; cela tient à ce que le méthylène ne peut pas exister isolé :

$$\underset{\text{Hydrate de tétraméthyl-ammonium.}}{Az(CH^3)^4\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Triméthylamine.}}{Az(CH^3)^3} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\ H\end{matrix}\right\}O}$$

Propriétés. 1° Les carbures d'hydrogène de cette série font fonction de radicaux diatomiques. Ils s'unissent directement au chlore, au brome ou à l'iode et donnent des composés qui répondent aux

formules $C^nH^{2n}Cl^2$, $C^nH^{2n}Br^2$, $C^nH^{2n}I^2$. On explique cette réaction en admettant que le composé hydrocarboné qui formait d'abord une chaîne fermée, change de constitution en présence des métalloïdes halogènes. Ces derniers forceraient la chaîne à s'ouvrir.



Si, comme nous avons vu qu'on peut aussi le supposer, ces hydrocarbures formaient une chaîne ouverte non saturée, leur union avec le chlore ou ses congénères consisterait en une simple addition.

Les composés chlorés bromés ou iodés, soumis à l'action d'une solution alcoolique de potasse, perdent un atome d'hydrogène et un atome de leur métalloïde halogène, en même temps qu'il se produit un sel haloïde de potassium et de l'eau :

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^4Br^2} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Bromure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Éthylène bromé.}}{C^2H^3Br}$$

L'hydrocarbure chloré, bromé ou iodé ainsi produit, peut à son tour fixer Cl^2, Br^2 ou I^2; puis on peut enlever à ce nouveau produit une molécule d'acide chlorhydrique bromhydrique ou iodhydrique au moyen de la potasse alcoolique. Le corps qui prend naissance est encore capable de fixer Br^2, Cl^2 ou I^2, puis de perdre, HBr, HCl ou HI; et l'on arrive, par une succession de réactions identiques, à obtenir des composés qui représentent l'hydrocarbure primitif dont tout l'hydrogène est remplacé par du chlore ou ses congénères et les dichlorures, dibromures et diiodures de ces derniers corps.

Prenons l'éthylène comme exemple, on peut en dériver les deux groupes de composés bromés suivants :

Éthylène.	C^2H^4. .	Bromure d'éthylène.	$C^2H^4Br^2$
Éthylène bromé. . .	C^2H^3Br.	Bromure d'éthylène bromé. . .	C^2H^3Br, Br^2
Éthylène bibromé . .	$C^2H^2Br^2$	Bromure d'éthylène bibromé. .	$C^2H^2Br^2, Br^2$
Éthylène tribromé. .	C^2HBr^3.	Bromure d'éthylène tribromé. .	C^2HBr^3, Br^2
Éthylène perbromé.	C^2Br^4. .	Bromure d'éthylène perbromé.	C^2Br^4, Br^2

Avec les homologues de l'éthylène, on obtiendrait deux groupes de dérivés analogues.

L'hydrocarbure monochloré ou monobromé peut, au lieu de fixer Cl^2 ou Br^2 perdre l'atome de chlore ou de brome qu'il renferme, à l'état d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, et donner naissance à un carbure d'hydrogène d'une autre série. Cette réaction se produit de 130° à 150°, sous l'influence de la potasse alcoolique ou mieux de l'éthylate de soude ;

$$\underset{\text{Éthylène bromé.}}{C^2H^5Br} + \underset{\text{Éthylate de soude.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Bromure de sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2}$$

Le bromure d'éthylène et ses homologues, traités par l'acétate d'argent ou l'acétate de potasse, perdent leur brome et donnent naissance à des corps qui résultent du remplacement de chaque atome de brome par le résidu halogénique des acétates $C^2H^3O^2$. Nous verrons plus loin (alcools diatomiques), comment on doit interpréter la formation de ces produits.

Enfin, les bromures $C^nH^{2n}Br^2$ chauffés à 275° avec un mélange d'iodure de potassium, de cuivre et d'eau, perdent leur brome et régénèrent l'hydrogène carboné qui se trouvait dans le bromure. Il se produit aussi dans cette réaction une certaine quantité du carbure saturé correspondant C^nH^{2n+2}. Ainsi le bromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$ donne dans ce cas un mélange d'éthylène C^2H^4 et d'hydrure d'éthyle C^2H^6.

2° Les hydrogènes carbonés C^nH^{2n} sont susceptibles de s'unir à l'acide sulfurique concentré sous l'influence d'une agitation plus ou moins prolongée :

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^{4''}} = \underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2}$$

Le produit distillé avec de l'eau donne naissance à de l'acide sulfurique régénéré et à un corps qui est, soit un alcool, soit l'isomère d'un alcool.

3° Avec l'acide de Nordhausen, ils donnent des acides sulfo-conjugués isomères des précédents, mais que l'eau bouillante ne décompose pas avec formation d'un alcool.

4° Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique se combinent à ces carbures d'hydrogène. Soumis à l'action de l'oxyde d'argent, en présence de l'eau, les composés ainsi formés donnent

lieu à deux réactions simultanées. Une portion du corps perd son métalloïde halogène, qui est remplacé par le groupe HO et il se forme un alcool ou plus généralement un pseudo-alcool ; une autre portion perd de l'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique et reproduit l'hydrocarbure générateur :

1° $2C^2H^4HI + Ag^2O + H^2O = 2AgI + 2C^2H^6O$
Iodhydrate d'éthylène. Oxyde d'argent. Eau. Iodure d'argent. Alcool ordinaire.

2° $2C^6H^{12}HI + Ag^2O = 2AgI + 2C^6H^{12} + H^2O$
Iodhydrate d'hexylène. Oxyde d'argent. Iodure d'argent. Hexylène. Eau.

5° L'acide hypochloreux se combine directement à ces hydrocarbures, et donne une monochlorhydrine du glycol qui leur correspond :

$$C^8H^{16} + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = C^8H^{16}\left\}\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$$

Octylène. Acide hypochloreux. Chlorhydrine octylénique.

6° Le chlorure de soufre SCl^2 s'unit aussi directement aux carbures d'hydrogène de la série C^nH^{2n}, en donnant naissance à des composés à la fois chlorés et sulfurés.

$$C^5H^{10} + Cl^2S = C^5H^{10}Cl^2S$$

Amylène. Chlorure de soufre. Nouveau corps.

Nomenclature. Ceux de ces hydrocarbures qui sont connus, sont rangés dans le tableau suivant avec leur nom en regard.

Éthylène	C^2H^4
Propylène	C^3H^6
Butylène	C^4H^8
Amylène	C^5H^{10}
Hexylène	C^6H^{12}
Heptylène	C^7H^{14}
Octylène	C^8H^{16}
Nonylène	C^9H^{18}
Décylène	$C^{10}H^{20}$
Undécylène	$C^{11}H^{22}$
⋮	⋮
Cétène	$C^{16}H^{32}$
⋮	⋮
Cérotène (paraffine)	$C^{27}H^{54}$
⋮	⋮
Mélène	$C^{30}H^{60}$

ÉTUDE DES HYDROCARBURES C^nH^{2n} LES PLUS IMPORTANTS.

Éthylène ou **gaz oléfiant** C^2H^4. Ce gaz se produit en même temps que le gaz des marais et d'autres corps encore lorsqu'on distille à sec les substances organiques. Il se produit aussi lorsqu'on fait passer de l'acide sulfhydrique et du sulfure de carbone sur du cuivre chauffé au rouge.

On a obtenu synthétiquement ce corps, en faisant agir sur l'acétylure cuivreux l'hydrogène naissant, dégagé par l'action réciproque du zinc et de l'ammoniaque à 40°.

$$\left.\begin{matrix}(C^2HCu^{2''})'\\(C^2HCu^{2''})'\end{matrix}\right\}O + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = 2C^2H^4 + 4Cu + H^2O$$

Oxyde d'argent-acétyle. Hydrogène. Éthylène. Cuivre. Eau.

L'acétylène pouvant être préparé par la combinaison directe du carbone et de l'hydrogène sous l'influence d'un fort courant, cette synthèse est une synthèse directe.

La manière la plus rapide et la plus commode de préparer l'éthylène pur consiste à chauffer légèrement l'alcool avec 5 ou 6 fois son poids d'acide sulfurique ou avec du chlorure de zinc. On doit laver le gaz dans de l'eau de chaux pour arrêter les vapeurs acides qu'il pourrait entraîner et dans de l'acide sulfurique concentré pour fixer les vapeurs d'alcool et d'éther. Comme la masse se boursoufle beaucoup, il est indispensable d'opérer dans un grand ballon. Il est bon, dans cette opération, de mettre, au fond du ballon, du sable préalablement lavé avec de l'acide sulfurique.

La réaction finale est une déshydratation de l'alcool.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = C^2H^4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \quad .$$

Acool. Éthylène. Eau.

Il est probable, toutefois, qu'il se forme d'abord un composé contenant les éléments de l'alcool et de l'acide sulfurique, lequel est détruit par la chaleur et donne alors le gaz oléfiant. Dans le cas du chlorure de zinc, le sel pourrait agir seulement comme déshydratant.

On peut, dans la préparation de l'éthylène, substituer aux mélanges

précédents un mélange de 4 parties d'anhydride borique pulvérisé et d'une partie d'alcool, mais ce procédé est moins commode.

Le gaz oléfiant est incolore, insipide, et d'une odeur éthérée. Sa densité est de 0,9784. Il se liquéfie par l'action simultanée d'une forte pression et d'un froid de — 110° produit par un mélange d'éther et d'anhydride carbonique solide, on n'est par parvenu à le solidifier. Liquide, l'éthylène est limpide et ne bout pas encore à — 110°. Le gaz oléfiant ne peut être respiré; il est insoluble dans l'eau et extrêmement peu soluble dans l'alcool et l'éther.

L'acide sulfurique de Saxe l'absorbe au bout de quelque temps. L'acide sulfurique ordinaire concentré l'absorbe aussi lorsqu'on aide la réaction par une agitation continue. Il se forme, dans ce dernier cas, de l'acide éthylsulfurique qui donne de l'alcool lorsqu'on le distille avec l'eau.

$$1^\circ \quad \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2} = \underset{\text{Acide éthyl-sulfurique.}}{\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2}$$

$$2^\circ \quad \underset{\text{Acide éthyl-sulfurique.}}{\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Il est inflammable et brûle avec une flamme fort éclairante. Mêlé d'oxygène ou d'air, il détone soit par l'étincelle électrique, soit par l'approche d'un corps enflammé.

Le chlorure de soufre SCl^2 se combine avec le gaz oléfiant, et donne un composé qui répond à la formule $C^2H^4SCl^2$.

Le gaz oléfiant se combine aussi aux hydracides en formant des éthers simples de l'alcool ordinaire.

$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{\left.\begin{matrix} H \\ I \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ I \end{matrix}\right\}}$$

Traité par l'acide hypochloreux, il donne la monochlorhydrine du glycol.

$$\underset{\text{Éthylène}}{C^2H^{4''}} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{\left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{Chlorhydrine du glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}\right.}$$

Avec le chlore, le brome et l'iode, il donne les composés $C^2H^4Cl^2$, $C^2H^4Br^2$, $C^2H^4I^2$. Le chlorure d'éthylène a reçu le nom de liqueur des Hollandais. Relativement à la manière dont ces divers composés se comportent avec les alcalis, nous renvoyons à ce que nous avons dit aux propriétés générales.

Amylène C^5H^{10}. Le meilleur procédé pour préparer l'amylène consiste à abandonner pendant plusieurs jours dans un ballon bouché un mélange d'alcool amylique et de chlorure de zinc concassé. Ce sel se dissout en partie, et lorsque le mélange est bien sirupeux on le distille. Le produit doit être soumis à la distillation fractionnée, parce qu'il renferme non-seulement de l'amylène et de l'hydrure d'amyle, mais encore un grand nombre d'homologues supérieurs de ces corps. On ne parvient pas, du reste, à séparer complétement l'amylène de l'hydrure d'amyle par la distillation fractionnée, ces deux corps ayant des points d'ébullition trop voisins.

On peut, dans le procédé que nous venons de décrire, remplacer le chlorure de zinc par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, mais on obtient ainsi de moins bons résultats.

Dans ces deux cas, la réaction finale consiste en une déshydratation de l'alcool amylique.

$$\underset{\text{Alcool amylique.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Amylène.}}{C^5H^{10}}$$

L'amylène s'obtient aussi par la réaction du chlorure d'amyle sur la potasse en fusion.

$$\underset{\text{Chlorure d'amyle.}}{C^5H^{11}Cl} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Chlorure potassique.}}{KCl} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Amylène.}}{C^5H^{10}}$$

M. Wurtz a réussi à préparer synthétiquement l'amylène en chauffant un mélange d'iodure d'éthyle et d'iodure d'allyle sur du sodium.

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Iodure d'allyle.}}{C^3H^5I} + \underset{\text{Sodium.}}{Na^2} = \underset{\text{Iodure de sodium.}}{2NaI} + \underset{\text{Amylène.}}{C^5H^{10}}$$

Mais, ainsi que nous l'avons dit dans la description générale des hydrocarbures de cette série, l'amylène artificiel a une constitution indiquée par la formule

$$\overset{H^2}{C} - \overset{H^2}{C} - \overset{H}{C} - \overset{H^2}{C} - \overset{H^3}{C}$$

et est simplement isomère avec l'amylène que l'on obtient au moyen de l'alcool amylique et dont la formule de constitution est

$$\overset{H^2}{C} - \overset{H^2}{C} - \overset{H^2}{C} - \overset{H^2}{C} - \overset{H^2}{C}$$

L'amylène est un liquide fluide, incolore, et d'une odeur *sui generis* assez désagréable; il bout à 35° (Franckland) ou à 39° (Balard); sa flamme est très-éclairante mais fuligineuse; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,68 (Balard), à 2,386 (Frankland) et à 2,45 (Kékulé), la densité théorique étant 2,4265.

Le perchlorure d'antimoine et l'anhydride sulfurique absorbent complétement les vapeurs d'amylène.

L'acide sulfurique concentré dissout l'amylène par l'agitation, mais bientôt l'hydrocarbure se sépare de nouveau sous forme d'une couche huileuse, seulement sa molécule se trouve alors doublée : ce n'est plus de l'amylène, c'est du diamylène $C^{10}H^{20}$.

Les hydracides chauffés avec de l'amylène s'y combinent directement. Les composés formés ne sont point les éthers simples de l'alcool amylique mais des isomères de ces corps. Traités par l'oxyde d'argent humide, ils fournissent en effet non de l'alcool amylique, mais un isomère de cet alcool, le pseudo-alcool amylique (*voy.* Pseudo-alcools) mélangé avec de l'amylène régénéré.

L'acide hypochloreux se combine à l'amylène, et le transforme en chlorhydrine amylénique.

$$\underset{\text{Amylène.}}{C^5H^{10}} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Chlorhydrine amylénique.}}{C^5H^{10}\left.\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Le chlorure de soufre SCl^2 se combine aussi à l'amylène, en formant un composé sulfuré et chloruré.

$$\underset{\text{Amylène.}}{C^5H^{10}} + \underset{\text{Chlorure de soufre.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Nouveau corps.}}{C^5H^{10}SCl^2}$$

En traitant successivement l'amylène par les métalloïdes halogènes, et les produits obtenus, par les alcalis; puis en traitant les corps qui résultent de l'action des alcalis comme on a traité l'amylène, on donne naissance à des séries de composés dérivant les uns de l'amylène, et les autres du chlorure, bromure ou iodure d'amylène par substitution du métalloïde halogène à l'hydrogène.

Ainsi on connaît :

Le bromure d'amylène $C^5H^{10}Br^2$ et l'amylène bromé C^5H^9Br, le bromure d'amylène bromé $C^5H^9BrBr^2$ et l'amylène bibromé $C^5H^8Br^2$.

Lorsqu'on chauffe, dans un tube scellé, de la potasse en solution alcoolique avec de l'amylène bromé, celui-ci perd HBr et se transforme en valérylène (Reboul).

$$\underset{\text{Amylène bromé.}}{C^5H^9Br} = \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Bromure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Valérylène.}}{C^5H^8}$$

Traité par l'acétate d'argent, le bromure d'amylène échange Br^2 contre $(C^2H^3O^2)^2$ et donne ainsi un acétate qui, saponifié par les alcalis, fournit l'amyl-glycol (*voy.* Glycols).

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-2}. En outre des isomères indépendantes de la saturation, la théorie indiquerait ici trois isomères pour chaque terme, mais jusqu'à ce jour on n'en connaît qu'un seul; les carbures d'hydrogène qui, tout en présentant la composition indiquée seraient saturés ou fonctionneraient seulement comme radicaux diatomiques, n'ont pas encore été obtenus. On ne connaît que ceux de ces corps qui se comportent comme des radicaux tétratomiques.

Préparation. Il n'y a qu'un seul procédé général de préparation de ces corps : il consiste à chauffer les dérivés monobromés des hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n}, avec l'éthylate de soude, à la température de 130° ou 150°.

$$C^nH^{2n-1}Br + \underset{\text{Éthylate de soude.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Bromure de sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}} + C^nH^{2n-2}$$

Quand ces hydrocarbures sont liquides, on les sépare de l'excès d'alcool, en les lavant à l'eau dans laquelle ils sont insolubles, et l'on achève de les purifier par la distillation.

Lorsqu'ils sont gazeux, on les fait arriver dans une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre; il se forme alors un précipité qui contient du cuivre et qui est très-explosible. Ce précipité, lavé avec soin et traité par l'acide chlorhydrique, fournit le gaz à l'état de pureté. Ceux de ces hydrocarbures qui sont liquides ne donnent lieu à aucune réaction en présence du protochlorure de cuivre ammoniacal.

Propriétés. 1° Agités avec de l'acide sulfurique concentré, ces corps sont absorbés. En distillant le liquide avec de l'eau, on obtient un produit qui représente l'hydrocarbure primitif auquel s'est ajoutée une molécule d'eau. Ce produit est un alcool ou un isomère d'un alcool. L'action de l'acide sulfurique a été seulement bien étudiée sur l'acétylène.

2° Traités par les acides bromhydrique, iodhydrique et probablement aussi chlorhydrique, ces hydrocarbures absorbent une ou deux molécules de ces corps. Les dibromhydrates et diiodhydrates produits ont la même composition que les dibromures dérivés des carbures d'hydrogène correspondants de la série C^nH^{2n}, comme le montre l'égalité suivante :

$$C^nH^{2n-2},2HBr = C^nH^{2n}Br^2.$$

Mais ces deux classes de corps sont isomères et non identiques.

Or, les bromures des hydrocarbures C^nH^{2n} étant susceptibles de se transformer en alcools diatomiques, il est probable que les dibromhydrates dont nous parlons en ce moment pourront fournir des isomères de ces alcools. Ceci est même à peu près certain, si l'on considère que M. Wurtz a obtenu un résultat semblable, en partant d'un hydrocarbure C^6H^{10}, le diallyle, qui, s'il n'est pas identique avec eux, est au moins très-rapproché, par ses propriétés, de ceux dont nous nous occupons ici.

3° Ces hydrocarbures se combinent, soit à une, soit à deux molécules de brome, en donnant les composés $C^nH^{2n-2}Br^2$ et $C^nH^{2n-2}Br^4$, dont le second est souvent cristallisé. En étudiant les bromures de cet ordre préparés à l'aide du valérylène C^5H^8, M. Reboul a observé que sous l'influence de la potasse en solution alcoolique le dérivé $C^5H^8Br^2$ perd d'abord une molécule d'acide bromhydrique, en donnant le bromure C^5H^7Br; puis une seconde molécule de cet acide, en se transformant en un hydrocarbure nouveau, auquel il a donné le nom de valylène et qui répond à la formule C^5H^6.

4° Ceux de ces hydrocarbures qui sont gazeux donnent, soit en présence de l'azotate d'argent, soit en présence du chlorure de cuivre ammoniacal, un précipité détonant. Ces précipités varient dans leur constitution suivant le gaz dont ils proviennent.

Avec l'acétylène, ils répondent à la formule $\left.\begin{matrix}C^2HAg^2\\C^2HAg^2\end{matrix}\right\}O$ ou $\left.\begin{matrix}(C^2HCu^{2''})'\\(C^2HCu^{2''})'\end{matrix}\right\}O$ qui en fait des oxydes de radicaux organo-métalliques

dérivant du vinyle C^2H^3 par substitution de Ag^2 ou de Cu^2 diatomique à H^2. M. Berthelot a donné à ces radicaux les noms d'argent-acétyle et de cuprosacétyle.

Avec l'allylène, le précipité cuivrique paraît avoir encore une formule semblable. Mais le précipité argentique répond à la formule C^3H^3Ag, qui en fait un simple dérivé argentique de l'acétylène.

Ces divers précipités, bouillis avec de l'acide chlorhydrique, régénèrent dans tous les cas le gaz dont ils proviennent.

$$1^\circ \quad \left.\begin{matrix} C^2HAg^2 \\ C^2HAg^2 \end{matrix}\right\}O + 4\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O + 4\left(\left.\begin{matrix} Ag \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + 2C^2H^2$$

Oxyde d'argent-acétyle. — Acide chlorhydrique. — Eau. — Chlorure d'argent. — Acétylène.

$$2^\circ \quad C^3H^3Ag + HCl = AgCl + C^3H^4$$

Allylène — Acide chlorhydrique. — Chlorure d'argent. — Allylène.

Les oxydes d'argent-acétyle et de cuprosacétyle sont de vrais oxydes basiques, d'où dérive toute une série de composés salins.

Nomenclature. Jusqu'ici on ne connaît sûrement que quatre de ces hydrocarbures, ce sont :

L'acétylène.	C^2H^2	(Berthelot.)
L'allylène.	C^3H^4	(Sawitsch.)
Le crotonylène.	C^4H^6	(Caventou.)
Le valérylène.	C^5H^8	(Reboul.)

A ces corps il faut joindre un hydrocarbure C^6H^{10}, récemment obtenu par M. Caventou. Cet hydrocarbure n'est pas identique, comme on aurait pu le croire, mais simplement isomérique avec le diallyle $\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ C^3H^5 \end{matrix}\right\}$. Toutefois les différences qui existent entre ces corps portent surtout sur leurs propriétés physiques. Les propriétés chimiques sont les mêmes : ainsi le diallyle s'unit directement à une ou deux molécules de brome ou d'acide iodhydrique, à la manière de l'acétylène et de ses homologues.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-4}. Indépendamment des isomères de même saturation, à chaque terme de cette série on devrait trouver quatre isomères, un saturé, un second diatomique, un troisième tétratomique et un quatrième hexatomique. De fait, on connaît l'essence de térébenthine et ses isomères, qui constituent des radicaux tétratomiques et parmi lesquels

se trouvent peut-être aussi des radicaux diatomiques; de plus, le valylène C^5H^6, récemment découvert par M. Reboul, et dont nous avons parlé à l'occasion des hydrocarbures de la série précédente, est hexatomique.

Dans cette série, l'essence de térébenthine et ses isomères étant seuls bien connus, nous ne nous occuperons que d'eux.

Essence de térébenthine. — On extrait du *pinus maritima* des Landes et du *pinus australis* du sud des États-Unis un hydrocarbure, dont la formule est $C^{10}H^{16}$. Les hydrocarbures de ces deux provenances ne sont cependant pas identiques; l'un, celui des Landes, est connu sous le nom d'essence française et dévie vers la gauche le plan de polarisation de la lumière, celui d'Amérique a reçu le nom d'essence anglaise et tourne à droite. Du reste, ces essences ne diffèrent que par leur pouvoir rotatoire.

Un grand nombre de végétaux contiennent des essences isomères ou polymères de l'essence de térébenthine ; celles de ces essences qui répondent à la formule $C^{10}H^{16}$, se confondent tellement, par leurs propriétés chimiques, avec l'essence de térébenthine, et celles qui répondent à une formule multiple ont tant de rapports avec les polymères que l'on obtient en modifiant cette dernière, que faire l'étude de ce corps c'est faire l'étude de tous ces hydrocarbures qui n'en diffèrent guère que par des caractères physiques.

Propriétés. 1° L'essence de térébenthine, exposée à l'air, absorbe de l'oxygène qui acquiert les propriétés de l'ozone, puis cet oxygène entre en combinaison avec elle, et il se forme des produits résineux. L'action des oxydants énergiques transforme cet hydrocarbure en certains acides peu connus.

2° Lorsqu'on soumet l'essence de térébenthine à l'action d'une température de 200° à 250°, elle subit une transformation. En la distillant ensuite on parvient à en séparer deux corps, l'un bout de 176 à 178°, et dévie vers la gauche le plan de polarisation de la lumière, on le nomme isotérébenthène ou austrapyrolène; l'autre volatil au-dessus de 360° est également lévogyre, il est connu sous les noms de métatérébenthène ou de dipyrolène. Le premier de ces hydrocarbures a pour formule $C^{10}H^{16}$, comme l'essence dont il dérive; le second doit être écrit $C^{20}H^{32}$.

3° Traitée par le fluorure de bore ou l'acide sulfurique concentré, l'essence de térébenthine se transforme en deux carbures d'hydrogène inactifs. L'un volatil à 160°, comme l'essence dont il dérive, a

pour formule $C^{10}H^{16}$ et a reçu le nom de térébène; l'autre volatil à une température très-élevée répond à la formule $C^{20}H^{32}$, on le connaît sous les noms de colophène ou de ditérébène.

4° En faisant agir le stéarate de soude à 200° sur un composé solide d'acide chlorhydrique et d'essence de térébenthine, que nous étudierons bientôt sous le nom de monochlorhydrate de cette essence, on régénère un carbure dont la formule est $C^{10}H^{16}$. Ce corps a reçu le nom de camphène, il est cristallisé et tourne à gauche ou à droite selon qu'il dérive de l'essence française ou de l'essence anglaise; en substituant dans sa préparation l'acétate au stéarate de soude, on obtient le même hydrocarbure, mais alors il est inactif.

Le camphène, soumis à l'action catalytique du noir de platine paraît s'oxyder; il serait possible qu'il se formât, dans ce cas, du camphre des laurinées :

$$\underset{\text{Camphène.}}{2C^{10}H^{16}} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Camphre des laurinées.}}{2C^{10}H^{16}O}$$

5° L'acide chlorhydrique est susceptible de se combiner à l'essence de térébenthine en plusieurs proportions. Lorsqu'on fait agir sur cette essence un courant d'acide chlorhydrique gazeux, on obtient un produit qui a pour formule $C^{10}H^{16},HCl$. C'est le monochlorhydrate de térébenthène; si, au contraire, on fait agir sur l'essence une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique et qu'on prolonge l'action pendant plusieurs semaines, il se dépose des cristaux qui ont pour formule $C^{10}H^{16},2HCl$, et que l'on nomme bichlorhydrate de terpilène. Ce bichlorhydrate peut s'obtenir au moyen de l'acide gazeux, en substituant l'essence de citron à son isomère l'essence de térébenthine; on l'appelle encore par cette raison bichlorhydrate de citrène.

En faisant agir l'acide chlorhydrique sur le térébène, on obtient un corps qui répond à la formule $(C^{10}H^{16})^2,HCl=C^{20}H^{32},HCl$; c'est le sous-chlorhydrate d'essence de térébenthine ou chlorhydrate de ditérébène.

Enfin, lorsqu'on dirige un courant d'acide chlorhydrique à travers une solution d'essence de térébenthine dans l'acide acétique, on obtient un chlorhydrate appelé chlorhydrate intermédiaire ou chlorhydrate de dipyrolène; ce corps a pour formule $C^{20}H^{32},3HCl$.

6° Les acides bromhydrique et iodhydrique donnent naissance aux

mêmes dérivés que l'acide chlorhydrique, toutefois le biiodhydrate a été obtenu par un procédé différent (*voy.* plus bas 11°).

7° Lorsqu'on cherche à préparer les mono et bichlorhydrates, les mono et bibromhydrates, et le mono-iodhydrate d'essence de térébenthine, on obtient toujours de chacun de ces corps deux isomères, l'un liquide, l'autre solide et cristallisé. Le monochlorhydrate cristallisé a été désigné sous le nom impropre de camphre artificiel, et le bichlorhydrate cristallisé sous celui de camphre de citron.

8° Lorsqu'on abandonne pendant plusieurs mois à l'air libre un mélange d'alcool, d'acide azotique et d'essence de térébenthine, il se dépose un hydrate cristallisé qui a pour formule $C^{10}H^{16},2H^2O,+aq$ et qu'on appelle terpine. Sous l'influence de la chaleur, la terpine perd son eau de cristallisation. Les eaux mères d'où la terpine s'est déposée contiennent un isomère liquide de ce corps.

9° Lorsqu'on abandonne le mélange précédent pendant plusieurs mois dans un vase hermétiquement bouché, en ayant soin que la masse soit agitée durant tout ce temps, il se produit un monohydrate liquide répondant à la formule $C^{10}H^{16},H^2O$.

10° La terpine, sous l'influence d'une faible proportion d'acide sulfurique, se transforme en un autre hydrate qui a reçu le nom de terpinole et dont la formule est $C^{20}H^{32},H^2O$. Toutefois, il est plus facile d'obtenir ce composé en faisant réagir la potasse alcoolique sur le bichlorhydrate de citrène ou l'acétate d'argent sur le bibromhydrate; la réaction, dans ce dernier cas, paraît exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Bibromhydrate de citrène}}{2C^{10}H^{18}Br^2} + \underset{\text{Acétate d'argent.}}{4C^2H^3AgO^2} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{4AgBr} + \underset{\text{Acide acétique.}}{2C^2H^4O^2}$$

$$+ \underset{\text{Anhydride acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Terpinole.}}{C^{20}H^{34}O} \qquad \text{(Oppenheim).}$$

11° La terpine, soumise à l'action du chlorure, du bromure ou de l'iodure de phosphore, donne naissance au bichlorhydrate, au bibromhydrate ou au biiodhydrate de citrène. Le biiodhydrate n'a été obtenu que de cette manière.

12° La terpine chauffée, avec l'anhydrique acétique, peut, lorsque la température est bien ménagée, donner lieu à une double décomposition, par suite de laquelle un de ses atomes d'hydrogène est remplacé par le radical acétyle C^2H^3O. Le corps ainsi produit est de

la nature de ceux que nous étudierons plus loin sous le nom d'éthers composés, dans le chapitre consacré aux alcools ; il démontre la nature alcoolique de la terpine. Sa formule est $C^{10}H^{19}(C^2H^3O)O^2$; il se forme après l'équation :

$$\underset{\text{Terpine.}}{C^{10}H^{20}O^2} + \underset{\text{Anhydride acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Terpine monoacétique.}}{C^{10}H^{19}(C^2H^3O)O^2}$$

Résumé théorique des dérivés de l'essence de térébenthine. — L'hydrocarbure $C^{10}H^{16}$ est tétratomique, il peut donc s'unir à 4 atomes monoatomiques, c'est-à-dire à deux molécules d'acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique; de là les dichlorhydrates, le dibromhydrate et le diiodhydrate; mais il peut aussi ne s'unir qu'à une seule molécule de ces acides, c'est-à-dire à 2 atomes monoatomiques : de là le monochlorhydrate, le monobromhydrate et le mono-iodhydrate.

En se doublant, le radical tétratomique $C^{10}H^{16}$ perd, à la manière de tous les radicaux polyatomiques, une partie de sa capacité de saturation, et forme l'hydrocarbure $C^{20}H^{32}$ qui est hexatomique. Cet hydrocarbure est le radical du chlorhydrate et du bromhydrate intermédiaire $C^{20}H^{32},3HCl$ ..

En sa qualité d'hexatomique, l'hydrocarbure $C^{20}H^{32}$ devrait pouvoir produire des composés non saturés avec 4 ou 2 atomes monoatomiques. Les composés avec 4 radicaux monoatomiques sont encore inconnus. Mais on connaît ceux qui renferment deux de ces radicaux seulement; ce sont le sous-chlorhydrate, le sous-bromhydrate et le sous-iodhydrate, $C^{20}H^{32},HCl$...

Si dans les divers chlorhydrates on remplace chaque atome de chlore par le résidu HO, on aura les formules des divers hydrates que nous avons signalés ; on obtiendra en outre la formule d'un hydrate inconnu, qui correspondrait au chlorhydrate intermédiaire.

Nous donnons ci-après le tableau des divers dérivés de l'essence de térébenthine, d'après la théorie précédente. Les corps qui existent sous les deux modifications solide et liquide ont été indiqués par les lettres grecques α et β, dont leurs formules sont suivies.

HYDROCARBURES $C^{10}H^{16iv}.\alpha\beta$		HYDROCARBURES $C^{20}H^{32vi}$.	
COMPOSÉS NON SATURÉS.	COMPOSÉS SATURÉS.	COMPOSÉS NON SATURÉS.	COMPOSÉS SATURÉS.
$C^{10}H^{17}Cl,\alpha\beta$ Mono-chlorhydrate.	$C^{10}H^{18}Cl^2,\alpha\beta$ Bichlorhydrate.	$C^{20}H^{35}Cl$ Sous-chlorhydrate.	$C^{20}H^{35}Cl^3$ Chlorhydrate intermédiaire.
$C^{10}H^{17}Br,\alpha\beta$ Mono-bromhydrate.	$C^{10}H^{18}Br^2,\alpha\beta$ Bibromhydrate	$C^{20}H^{35}Br$ Sous-bromhydrate.	$C^{20}H^{35}Br^3$ Bromhydrate intermédiaire.
$C^{10}H^{17}I,\alpha\beta$ Mono-iodhydrate.	$C^{10}H^{18}I^2$ Iodhydrate.	$C^{20}H^{35}I$ Sous-iodhydrate.	$C^{20}H^{38}O^3$ Hydrate intermédiaire (inconnu).
$C^{10}H^{18}O$ Mono-hydrate.	$C^{10}H^{20}O^2,\alpha\beta$ Bihydrate (terpine).	$C^{20}H^{34}O$ Terpinole.	
	$C^{10}H^{19}(C^2H^3O)O^2$ Terpine monoacétique.		

Essences isomères de l'essence de térébenthine. Les essences d'athamanta, de bergamote, de bornéo, de bouleau, de camomille, de caoutchouc, de carvi, de citron, de coriandre, d'élémi, de gaultheria (hydrocarbonée), de genièvre, de girofle (hydrocarbonée), de gomart, de houblon, d'impératoire, de laurier, d'orange, de persil, de poivre, de sabine, de Tolu, de thym (hydrocarbonée), de valériane (hydrocarbonée), et d'autres encore, présentent, comme l'essence de térébenthine, la formule $C^{10}H^{16}$.

Les essences de copahu et de cubèbe paraissent avoir une formule multiple de celle-ci, $C^{20}H^{32}$ probablement.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-6}. Dans cette série, et sans parler des isomères de même atomicité, la théorie fait prévoir pour chaque terme l'existence de cinq hydrocarbures isomères différents par leur atomicité, qui pourrait varier de 0 à 8. La série homologue comprenant tous les corps qui se rangent autour de ces hydrocarbures a reçu le nom de série aromatique parce qu'elle comprend des corps d'une bonne odeur comme l'essence d'amandes amères, l'acide benzoïque, l'essence de cumin, etc.

Préparation. 1° On prépare les hydrocarbures de cette série en faisant agir la chaux au rouge sombre sur les acides monoatomiques dont ils diffèrent par CO^2, ou sur les acides diatomiques dont ils diffèrent par C^2O^4 :

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2} + \underset{\text{Chaux.}}{CaO} = \underset{\text{Carbonate de chaux.}}{CCaO^3} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

$$\underset{\text{Acide phtalique.}}{C^8H^6O^4} + \underset{\text{Chaux.}}{2CaO} = \underset{\text{Carbonate de chaux.}}{2CCaO^3} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

Ce mode de préparation est tout à fait semblable à l'un de ceux que nous avons indiqués comme propres à donner le gaz des marais et ses homologues.

2° On prépare ces hydrocarbures en soumettant les alcools correspondants à l'action de la potasse alcoolique. Ce second procédé n'a été essayé que pour le toluène et le cymène :

$$\underset{\text{Alcool benzylique.}}{3C^7H^8O} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Benzoate de potasse.}}{C^7H^5KO^2} + \underset{\text{Toluène.}}{2C^7H^8} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

3° Un hydrocarbure de cette série a été obtenu par la déshydratation du camphre au moyen du chlorure de zinc ou de l'anhydride phosphorique :

$$\underset{\text{Camphre des lauriniées.}}{C^{10}H^{16}O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Cymène.}}{C^{10}H^{14}}$$

Le même hydrocarbure, ou tout au moins un isomère, se rencontre dans un produit naturel, l'essence de cumin.

4° Ces divers hydrocarbures existent dans les huiles qui proviennent de la distillation de la houille, ainsi que dans celle que l'on sépare de l'esprit-de-bois brut en traitant ce produit par l'eau.

5° D'après M. Riche, on obtient la benzine en soumettant le chlorure de phényle à l'action du sodium :

$$\underset{\text{Chlorure de phényle.}}{2C^6H^5Cl} + \underset{\text{Sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{2\left(\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Phénylène.}}{C^6H^4}$$

Il est probable que les homologues du chlorure de phényle traités par le sodium fourniraient les homologues de la benzine par une réaction analogue.

6° MM. Fittig et Tollens ont récemment obtenu les homologues de la benzine, etc., en chauffant avec du sodium un mélange de benzine bromée et de bromure de méthyle, d'éthyle ou d'amyle.

$$\underset{\text{Benzine bromée.}}{C^6H^5Br} + \underset{\text{Bromure de méthyle.}}{CH^3Br} + \underset{\text{Sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Bromure de sodium.}}{2\left(\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\)} + \underset{\text{Toluène.}}{C^7H^8}$$

Propriétés. On n'a complétement étudié que la benzine et le

toluène. Ces hydrocarbures ont des propriétés différentes, et exigent une étude séparée.

1° La benzine bout à 82°, et se solidifie à — 5°. C'est un radical hexatomique susceptible de s'unir directement à 2, 4 ou 6 atomes de chlore ou de brome; ces produits d'addition, en présence de la potasse alcoolique, perdent la moitié de leur chlore ou de leur brome à l'état d'acide chlorhydrique ou bromhydrique.

La benzine ne se combine pas aux acides chlorhydrique et iodhydrique; l'expérience n'a pas été tentée avec l'acide bromhydrique, mais le résultat serait sans doute le même.

Soumise à l'action de l'acide azotique, la benzine échange 1 atome d'hydrogène contre 1 atome d'hypoazotide. Le produit formé a reçu le nom de nitro-benzine :

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Acide azotique.}}{AzHO^3} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Nitro-benzine.}}{C^6H^5(AzO^2)}$$

2° Le toluène bout à 111°, et n'a pas été solidifié jusqu'à ce jour. Il ne se combine jamais directement ni au chlore ni au brome; en présence de ces métalloïdes, il donne seulement lieu à des phénomènes de substitution. Il ne se combine pas non plus aux hydracides, ainsi que je m'en suis assuré.

3° Le toluène monochloré C^7H^7Cl est identique avec le chlorure de benzyle (*voy.* Alcools), M. Cannizzaro a démontré en effet que sous l'influence de l'acétate d'argent, ce corps échange Cl contre $C^2H^3O^2$, et fournit un produit qui donne l'alcool benzylique, lorsqu'on le saponifie avec la potasse ;

Toutefois M. Beilstein a fait voir récemment qu'il existe un second toluène monochloré C^7H^7Cl, différant du chlorure de benzyle et dans lequel le chlore est difficilement remplaçable. Kékulé explique ce fait en considérant le toluène comme de la méthyl-benzine et en admettant que dans le chlorure de benzyle la substitution porte sur le groupe méthyle, tandis que dans le toluène monochloré elle porte sur le groupe phényle. Les formules de ces corps sont alors :

$$\underset{\text{Chlorure de benzyle.}}{C^6H^5.CH^2Cl} \quad — \quad \underset{\text{Toluène monochloré.}}{C^6H^4Cl.CH^3}$$

4° Le toluène bichloré chauffé avec de l'oxyde de mercure donne de l'aldéhyde benzoïque :

$$\underset{\text{Toluène bichloré.}}{C^7H^6Cl^2} + \underset{\text{Oxyde de mercure.}}{HgO} = \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^7H^6O} + \underset{\text{Bichlorure de mercure.}}{Hg''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Il n'est cependant pas identique, ainsi que mes expériences ont démontré, avec le chlorure de même composition que l'on obtient en faisant agir l'aldéhyde benzoïque sur le perchlorure de phosphore.

On conçoit d'ailleurs qu'il puisse exister trois toluènes bichlorés dont les formules seraient

$$C^6H^5CHCl^2,\ C^6H^3Cl^2CH^3 \text{ et } C^6H^4ClCH^2Cl$$

la première de ces formules est celle du chlorobenzol et la dernière celle du soluène bichloré actuellement connu.

5° Le toluène trichloré soumis à l'action des alcalis, en solution dans l'alcool, échange 2Cl contre O et un Cl contre OH, et donne du chlorure de potassium, de l'acide benzoïque et de l'eau (Naquet);

$$\underset{\text{Toluène trichloré.}}{C^7H^5Cl^3} + \underset{\text{Potasse.}}{3\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{3\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Le nombre de toluènes trichlorés possibles est de quatre :

$$C^6H^3CCl^3,\ C^6H^4ClCHCl^2,\ C^6H^3Cl^2CH^2Cl \text{ et } C^6H^2Cl^3CH^3$$

6° Soumis à l'influence de l'acide azotique, le toluène se convertit en nitro-toluène :

$$\underset{\text{Toluène.}}{C^7H^8} + \underset{\text{Acide azotique.}}{AzHO^3} = \underset{\text{Nitrotoluène.}}{C^7H^7(AzO^2)} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Nomenclature. — On connaît actuellement dans cette série :

La benzine	C^6H^6
Le toluène	C^7H^8
Le xylène et un isomère de ce corps, l'éthyl-benzine	C^8H^{10}
Le cumène..	C^9H^{12}
Le cymène..	$C^{10}H^{14}$
L'amyl-benzine..	$C^{11}H^{16}$

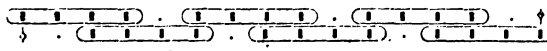
Sous les noms de cumène et de cymène, on a réuni plusieurs hydrocarbures qui paraissent être très-différents, bien qu'ils aient été peu étudiés. On sait d'ailleurs qu'en faisant agir des agents déshydratants sur l'acétone, on obtient un composé qui a été reconnu isomère du cumène, et que l'on nomme mésitylène. En outre de ces six hydrocarbures, il en existerait un septième suivant M. Carius, il aurait pour formule C^5H^4; M. Carius a proposé pour lui le nom de pentène.

Constitution des hydrocarbures qui répondent a la formule générale C^nH^{2n-6}. — Les expériences récentes de MM. Fittig et Tollens

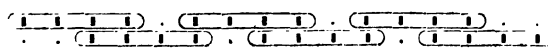
ont montré que tous les hydrocarbures connus de cette série dérivent directement de la benzine C^6H^6 par substitution de l'éthyle, du méthyle ou de l'amyle à l'hydrogène de ce corps. Ainsi le toluène est de la benzine méthylée. On conçoit que suivant que l'on remplace dans la benzine plusieurs atomes d'hydrogène par du méthyle, ou un seul atome d'hydrogène par des radicaux alcooliques, plus riches en carbone que le méthyle, on puisse obtenir des hydrocarbures isomères. De fait l'éthyl-benzine $C^6H^5C^2H^5$, obtenue en faisant agir le sodium sur un mélange de benzine bromée et de bromure d'éthyle, diffère du xylène naturel C^8H^{10}, que MM. Fittig et Tollens ont préparé en chauffant du sodium avec un mélange de bromure de méthyle et de toluène monobromé.

Connaître la constitution des hydrocarbures aromatiques, cela revient donc aujourd'hui à déterminer la constitution de la benzine.

M. Kékulé dans une récente théorie des phénols, dont nous parlerons plus loin, admet que la benzine représente une chaîne fermée, composée de six atomes de carbone dont chacun serait uni à un de ses voisins par deux affinités, et à l'autre par une. Il resterait ainsi une affinité libre sur chaque atome, le groupe C^6 serait hexatomique et la benzine C^6H^6 saturée. Quelquefois la chaîne pourrait s'ouvrir, et le groupe C^6 deviendrait octoatomique, la chaîne ouverte et fermée serait représentée ainsi :



C^6 hexatomique (chaîne fermée.)



C^6 octoatomique (chaîne ouverte.)

M. Kékulé a observé qu'en agissant sur les composés aromatiques dont la constitution ne laisse pas de doute, les corps oxydants remplaçent chaque chaîne latérale par le groupe CO^2H en donnant des acides dont la basicité est égale au nombre de chaînes latérales que renfermait le composé primitif ; il en déduit une méthode pour déterminer la constitution de ces composés lorsqu'elle n'est pas connue. Ainsi le cumène C^9H^{12} se réduit par l'oxydation en acide benzoïque qui est monobasique. Le cumène renferme donc une seule chaîne latérale et sa formule est C^6H^3, C^3H^7. De même le cymène $C^{10}H^{14}$ par une oxydation lente donne de l'acide toluique $C^8H^8O^2$ qui est monobasique, et, par une oxydation plus énergique, de l'acide téréphta

lique $C^8H^6O^4$ qui est diatomique et bibasique. Le cymène renferme donc ainsi que l'acide toluique deux chaînes latérales et la formule du premier de ces corps est $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\end{matrix}\right.$, celle du second étant $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO^2H\end{matrix}\right.$. Quant à l'acide térépthalique sa formule est $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.$.

M. Kékulé fonde son opinion sur plusieurs arguments importants, le premier est que la benzine n'a pas d'homologues inférieurs, si, en effet, la benzine a la constitution qu'on lui suppose, elle ne peut pas avoir d'homologues, car en lui enlevant un atome de carbone, on obtiendrait le groupe C^5 qui aurait la même atomicité que le groupe C^6, et donnerait par conséquent les hydrocarbures C^5H^6 ou C^5H^8, selon que la chaîne serait ouverte ou fermée, hydrocarbures qui ne sont nullement homologues de la benzine; de plus, M. Kékulé fait remarquer que les composés aromatiques les plus compliqués peuvent presque tous se réduire finalement en benzine, ce qui réuni aux synthèses de MM. Fittig et Tollens, montre que la benzine est le pivot de tous ces composés. Or, si le groupement qui constitue la benzine reste pour ainsi dire intact dans tous ces composés, on doit supposer que le carbone y est groupé autrement que dans les molécules de méthyle, d'éthyle ou d'amyle, qui s'ajoutent à ce groupement pour donner naissance à des corps plus compliqués.

En dernier lieu, l'hypothèse émise par M. Kékulé rend compte d'isomères fort importantes, dont on n'avait pas pu se rendre raison jusque-là.

Toutefois, ajoutons qu'il est un fait dont cette théorie ne rend pas compte : la benzine peut fixer 6 atomes de chlore ou de brome, et donner les composés $C^6H^6Cl^6$ et $C^6H^6Br^6$, il faut donc admettre que le groupe C^6 hexatomique se transforme, sous l'influence du chlore ou du brome, en un groupe C^6H^6 dodékaatomique, où les atomes seraient groupés comme dans la série C^nH^{2n}. Cette hypothèse n'est pas aussi simple que celle qui considère la benzine comme un radical hexatomique, renfermant le groupe C^6 dodékaatomique saturé à moitié.

Un second fait dont la théorie de M. Kékulé ne rend pas compte, c'est l'existence du pentène C^5H^4, en supposant que ce corps existe réellement, ce qui, il est vrai, n'est pas encore hors de doute.

M. Wurtz, pour aplanir cette difficulté, a proposé de remplacer la benzine par le pentène comme noyau des composés aromatiques. La benzine serait alors du méthyl-pentène C^5H^3,CH^3, etc. On pourrait même se rendre compte ainsi de ce fait que dans les composés aromatiques, la substitution du groupe AzO^2 à H ne porte jamais sur

plus de 3 atomes. Cette substitution porterait en effet sur le groupe C^3H^3 et celui-ci n'a que 3 H. Malheureusement la théorie ainsi modifiée ne rendrait plus compte de l'oxydation des substances aromatiques ni des propriétés de la benzine si différentes de celles de ses homologues supérieurs.

Peut-être y a-t-il deux séries parallèles ayant pour noyeau, l'une le pentène C^5H^4, l'autre la benzine C^6H^6. Dans ce cas la benzine connue ne serait pas du méthyl-pentène, et ce dernier corps isomère avec elle resterait à découvrir.

Quoi qu'il en soit, la théorie de M. Kékulé ne peut pas encore être acceptée comme certaine, elle demande à être appuyée sur de nouvelles preuves. Telle qu'elle est, elle explique cependant bien des faits qui sont inexplicables sans elle; aussi doit-elle être acceptée, sous bénéfice d'inventaire, jusqu'à ce qu'elle soit, ou tout à fait démontrée, ou définitivement renversée.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-8}. Dans cette série, on ne connait que le phénylène C^6H^4 le cinnamène C^8H^8 et un isomère de ce dernier corps, le métastyrol; le phénylène ayant été à peine étudié, nous ne pouvons parler ici que du cinnamène et de ses isomères.

Préparation. On obtient le cinnamène en soumettant ensemble à la distillation un mélange de 1 partie d'acide cinnamique et de 4 parties d'oxyde de barium.

$$\underset{\text{Acide Cinnamique.}}{C^9H^8O^2} + \underset{\text{Oxyde de barium.}}{BaO} = \underset{\text{Cinnamène.}}{C^8H^8} + \underset{\text{Carbonate de barium.}}{CBaO^3}$$

On le prépare aussi en distillant le styrax avec de l'eau chargée de carbonate sodique; chauffé à 200°, il se convertit en un polymère solide, le métastyrol. Ce dernier soumis à la distillation, régénère le cinnamène. On a cru longtemps que le cinnamène préparé au moyen du styrax et auquel on donnait le nom de styrol était isomère avec celui obtenu au moyen de l'acide cinnamique. Mais c'était là une erreur. Ces deux produits sont identiques.

Propriétés. Le cinnamène est attaqué par le brome et le chlore. Il donne naissance à un bibromure ou à un bichlorure $C^8H^8Br^2$ ou $C^8H^8Cl^2$. Ces nouveaux corps traités par la potasse alcoolique paraissent perdre HCl ou HBr et laisser du cinnamène chloré ou bromé; nous devons donc envisager le cinnamène comme faisant fonction de radical diatomique. Laurent prétend aussi avoir obtenu un hexa-

chlorure de cinnamène bichloré $C^8H^6Cl^2Cl^6$. Ce fait mérite confirmation; s'il se vérifie il nous obligera à admettre l'hexatomicité de ce radical.

Le métastyrol est solide, ne réagit que très-difficilement sur le brome et a évidemment une formule multiple de C^8H^8, mais cette formule n'est pas encore déterminée. Tous ces hydrocarbures soumis à l'action de l'acide azotique donnent naissance à des dérivés de substitution nitrée.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-10}. On ne connaît jusqu'ici dans cette série qu'un hydrocarbure peu étudié, qui se prépare en déshydratant la cholestérine et dont la formule est $C^{26}H^{42}$. Il est probable qu'on en obtiendrait un autre en chauffant le cinnamène bromé avec de l'éthylate de soude.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-12}. A cette série appartiennent seulement la naphtaline $C^{10}H^8$ et ses isomères.

La naphtaline est un hydrocarbure solide qui se produit accidentellement dans la fabrication du gaz de l'éclairage, elle est parfaitement incolore, son odeur est goudronneuse, sa saveur est âcre et aromatique, sa densité est de 1,153 à 18°. Par sublimation, ou par dissolution dans l'alcool, on l'obtient cristallisée en lames rhomboïdales fort minces. Elle se dépose au contraire en cristaux très-nets et beaucoup plus volumineux, lorsqu'on abandonne sa solution éthérée dans un flacon dont le goulot est incomplétement bouché par un cornet de papier pour ralentir l'évaporation.

Elle s'unit directement à quatre atomes de brome ou de chlore; au delà de ce terme, ces métalloïdes ne donnent plus naissance qu'à des produits de substitution; les tétrachlorure et tétrabromure de naphtaline sont donc saturés, et nous sommes en droit d'admettre que si l'on y substituait de l'hydrogène au chlore ou au brome, le carbure d'hydrogène $C^{10}H^{12}$ que l'on obtiendrait serait saturé aussi.

La distillation sèche du benzoate de chaux produit, selon M. Chancel, deux isomères de la naphtaline. On n'a pas eu jusqu'ici une quantité de ces corps suffisante pour en faire l'histoire détaillée et l'on ignore quelle est leur capacité de saturation.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-16}. Dans cette série se place le stilbène $C^{14}H^{12}$, que l'on prépare en distillant l'aldéhyde benzoïque sulfurée.

En dehors de ces séries, on ne connaît aucun hydrocarbure avec certitude. On a signalé, il est vrai, un composé qui répondrait à la

formule $C^{32}H^{32}$, c'est-à-dire à la formule générale C^nH^{2n-32}, mais l'existence d'un tel corps est pour le moins extrêmement douteuse.

RADICAUX HYDROCARBONÉS

Chaque hydrocarbure saturé en perdant un, deux,... *n* atomes d'hydrogène, donne naissance à des radicaux monoatomiques, diatomiques, etc. Nous devons étudier : 1° ces radicaux en eux-mêmes ; 2° les produits auxquels ils donnent naissance. Pour plus d'unité nous rattacherons tous ces produits aux hydrates de ces radicaux, c'est-à-dire aux alcools. Cette étude sera donc naturellement divisée en deux parties : 1° radicaux en eux-mêmes ; 2° alcools. Nous étudierons cependant à part les dérivés de ces radicaux qui appartiennent au type de l'ammoniaque et ceux de leurs composés binaires qui renferment des métaux.

RADICAUX EN EUX-MÊMES.

Radicaux d'atomicité impaire. Lorsqu'on soumet les iodures de ces radicaux à l'action du zinc, il s'élimine de l'iode à l'état d'iodure du zinc et un hydrocarbure est mis en liberté :

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\ I\end{matrix}\right\}) + Zn = \begin{matrix}Zn\\ I^2\end{matrix}\Big\} + C^4H^{10}$$

Iodure d'éthyle. Zinc. Iodure de zinc.

Des carbures d'hydrogène identiques aux précédents s'obtiennent encore lorsqu'on soumet à l'électrolyse les sels de potasse des acides monoatomiques; seulement, dans ce cas, l'hydrocarbure obtenu n'est point celui que donnerait l'iodure dérivé de l'alcool correspondant à l'acide employé, mais bien son deuxième homologue inférieur.

Ainsi, pendant que l'iodure d'éthyle donne l'hydrocarbure C^4H^{10}, l'électrolyse de l'acétate de potasse fournit le composé C^2H^6 :

$$H^2O + 2C^2H^3KO^2 = CK^2O^3 + H^2 + CO^2 + C^2H^6$$

Eau. Acétate de potasse. Carbonate de potasse. Hydrogène. Anhydride carbonique.

Jusqu'à ces derniers temps, on a considéré ces hydrocarbures comme les radicaux monoatomiques libres. On avait alors, par exemple, au lieu de C^4H^{10}, $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}$, au lieu de C^2H^6, $\left.\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\end{matrix}\right\}$, correspon-

dant à $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, des expériences récentes sont venues mettre en doute la constitution qu'on attribuait à ces composés. Leur molécule est simple, et ils doivent être placés à côté des hydrocarbures que nous avons étudiés et dont ils ne seraient, dans ce cas, que des isomères physiques.

Ainsi, dans cette manière de voir, et en supposant qu'ils ne soient pas tout à fait identiques, le méthyle libre C^2H^6 serait un simple isomère physique de l'hydrure d'éthyle, l'éthyle libre C^4H^{10} serait un isomère physique de l'hydrure de butyle, etc.

Les radicaux monoatomiques hydrocarbonés n'existent donc probablement pas à l'état de liberté, et se trouvent seulement dans les groupes des composés qui en dérivent.

On ne connaît jusqu'ici que deux séries de radicaux monoatomiques, ce sont :

PREMIÈRE SÉRIE.

Le méthyle	$C\ H^3$
L'éthyle	$C^2\ H^3$
Le propyle	$C^3\ H^7$
Le butyle	$C^4\ H^9$
L'amyle	$C^5\ H^{11}$
L'hexyle	$C^6\ H^{13}$
L'heptyle	$C^7\ H^{15}$
L'octyle	$C^8\ H^{17}$
Le nonyle	$C^9\ H^{19}$
Le décyle	$C^{10}H^{21}$
L'undécyle	$C^{11}H^{23}$
Le bidécyle	$C^{12}H^{25}$
Le tridécyle	$C^{13}H^{27}$
Le tétradécyle	$C^{14}H^{29}$
Le pentadécyle	$C^{15}H^{31}$
L'hexadécyle	$C^{16}H^{33}$
Le céryle	$C^{27}H^{55}$
Le myrycyle	$C^{30}H^{61}$

DEUXIÈME SÉRIE.

Le phényle	$C^6\ H^5$
Le benzyle	$C^7\ H^7$
Le tolyle	$C^8\ H^9$

Le xylényle. . . . . $C^9 H^{11}$
Le cumyle . . . . . $C^{10}H^{13}$

Les radicaux monoatomiques des autres séries ont la même composition que les radicaux triatomiques que nous allons énumérer. Peut-être diffèrent-ils de ces derniers par le degré de saturation réciproque de leur carbone, peut-être n'en diffèrent-ils pas. Dans ce cas, les corps dans lesquels ils fonctionnent comme monovalents, seraient de simples molécules non saturées. On connaît les suivants :

Le radical du chloroforme. . . . . $C H'''$
L'acétylényle. . . . . C^2H^3'''
L'allyle ou glycéryle. . . . . C^3H^5'''
Le valérylényle. . . . . C^5H^9'''
Le radical innominé. . . . . C^6H^{11}'''
Le radical de l'alcool cinnamique. . . . . C^9H^9'''

On ne connaît également qu'un fort petit nombre de radicaux pentatomiques, ce sont : le radical C^6H^{7v} qui fonctionne dans la pinite $\left.\begin{matrix}C^6H^{7v}\\H^5\end{matrix}\right\}O^5$, et le radical $C^{10}H^7$ dérivé de la naphtaline tétratomique par l'élimination de H, et dont le monohydrate $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{7v}\\H\end{matrix}\right\}O$ a été découvert récemment.

Il est possible que le radical $C^{10}H^{97}$ du camphre de bornéo appartienne à cette classe, mais sa capacité de saturation est imparfaitement connue.

On ne connaît jusqu'à ce jour aucun corps dans lesquels fonctionnent des radicaux hydrocarbonés d'une atomicité impaire supérieure à cinq.

Radicaux d'atomicité paire. Ces radicaux ont la même composition que les hydrocarbures non saturés, dont nous avons admis théoriquement l'existence. Sont-ils identiques ou non avec ces hydrocarbures? en d'autres termes existent-ils à l'état libre, comme radicaux, c'est-à-dire comme molécules non saturées, ou les hydrocarbures qui ont leur composition sont-ils saturés lorsqu'ils sont libres, et ne cessent-ils de l'être qu'au contact de certains réactifs? la question est difficile à résoudre.

La possibilité d'existence de molécules incomplètes n'est pas douteuse; le protochlorure de phosphore, l'ammoniaque, l'oxyde de carbone, etc., sont certainement des molécules de ce genre. Maintenant de telles molécules existent-elles dans le cas spécial des composés hydrogénés du carbone, c'est ce que nous ignorons.

Quoi qu'il en soit, en supposant que les radicaux d'atomicité paire n'existent pas plus que ceux d'atomicité impaire, à l'état isolé, leurs composés prennent facilement naissance au moyen des hydrocarbures qui, dans cette hypothèse, seraient leurs isomères.

ALCOOLS.

Les alcools sont des corps qui dérivent d'un hydrocarbure fondamental par la substitution de l'oxhydryle à l'hydrogène.

$$C^2\left\{\begin{matrix}H^5\\H^3\end{matrix}\right. \qquad\qquad C^2\left\{\begin{matrix}\Theta H\\H^2\\H^5\end{matrix}\right.$$

Hydrure d'éthylé. Alcool.

L'hydrogène de l'oxhydryle n'étant réuni au carbone que médiatement par l'intermédiaire de l'oxygène, on peut dire que l'oxygène relie un atome d'hydrogène au groupe C^2H^5, que l'alcool est un hydrate de ce dernier radical.

$$C^2H^5 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Éthyle. Hydrate d'éthyle (alcool).

Il est bien évident que ces deux formules de l'alcool exprimant le même fait se valent, et que l'on peut choisir à volonté l'une ou l'autre, selon ce que l'on veut mettre en relief.

Il y a des alcools qui résultent de la substitution d'un seul oxhydryle à H, ils sont dits monoatomiques; d'autres qui résultent de la substitution de deux, trois... oxhydryles à H, on les dit, di, tri, atomiques. On connaît des alcools dont l'atomicité s'élève jusqu'à 6.

ALCOOLS MONOATOMIQUES.

Les alcools monoatomiques contiennent un seul atome d'hydrogène typique. Cet hydrogène peut être remplacé, soit par le radical de l'alcool lui-même : il se produit alors un éther proprement dit ; soit par le radical d'un autre alcool : il se produit dans ce cas un éther mixte ; soit par un radical acide, et l'on a un éther composé.

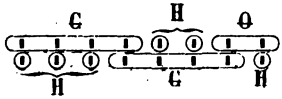
De plus, ces alcools peuvent échanger le groupe ΘH contre le chlore, le brome, l'iode et le fluor, et donner naissance aux éthers dits simples.

On peut donc établir que si les alcools sont des hydrates d'hydro-

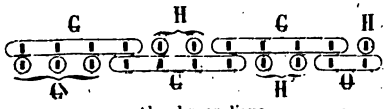
carbures, les éthers proprement dits en sont les anhydrides; les éthers mixtes, les anhydrides doubles; les éthers simples, les sels haloïdes et les éthers composés, les sels oxygénés.

On a divisé les alcools monoatomiques en alcools primaires, secondaires, tertiaires....., etc., suivant la manière dont les divers atomes de carbone y sont unis.

Les atomes de carbone sont-ils unis de manière à ce que ceux qui sont au centre échangent deux affinités, et ceux de l'extrémité une seule avec les atomes de carbone voisins, on a des alcools primaires. Ainsi l'alcool éthylique, propylique, etc.



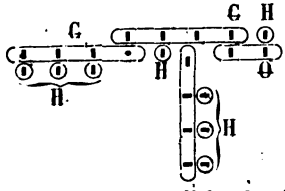
Alcool éthylique.



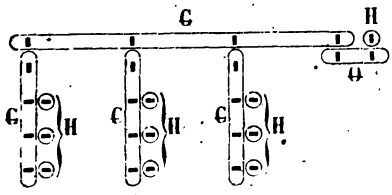
Alcool propylique.

sont des alcools primaires.

Dans un alcool primaire, vient-on à remplacer un H par le radical méthyle CH^3, on a un alcool secondaire; y remplace-t-on 2H par deux méthyles, on a un alcool tertiaire et ainsi de suite. Ainsi l'alcool isopropylique.



est un alcool secondaire, et l'alcool méthylique triméthylé,



est un alcool tertiaire.

On ne connaît jusqu'à présent que des alcools primaires, secondaires et tertiaires, les alcools primaires sont de beaucoup les mieux connus et les plus importants.

ALCOOLS MONOATOMIQUES PRIMAIRES.

Préparation. Les alcools monoatomiques primaires peuvent être obtenus, soit au moyen des hydrocarbures saturés correspondants, soit au moyen des hydrogènes carbonés qui fonctionnent comme des radicaux d'atomicité impaire, soit au moyen des aldéhydes, soit au moyen des ammoniaques composées, soit enfin au moyen des glycols.

Premier procédé. Pour préparer les alcools au moyen des hydrocarbures saturés, on traite ceux-ci par le chlore ou le brome. On obtient un produit de substitution monochloré ou monobromé qui est identique avec le chlorure ou le bromure du radical alcoolique correspondant. Ce produit, soumis à l'action de l'acétate d'argent ou de potasse, fournit l'éther acétique (acétate du radical alcoolique), et l'éther acétique traité par la potasse, se résout en acétate de potasse et en alcool :

1° $$\underset{\text{Hydrure de méthyle.}}{CH^4} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

2° $$\underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acétate d'argent.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate de méthyle.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlorure d'argent.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

3° $$\underset{\text{Acétate de méthyle.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Deuxième procédé. Les hydrogènes carbonés qui jouent le rôle de radicaux d'atomicité paire peuvent s'unir, selon leur capacité de saturation, à une ou plusieurs molécules d'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique. Si on les combine à une seule molécule de ces acides, on obtient des corps qu'on transforme ensuite en alcools, par l'action successive de l'acétate d'argent et de la potasse, comme dans le cas précédent :

$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^{4''}} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{C^2H^5Cl}$$

M. Berthelot, à qui est due la découverte de ce procédé, l'avait cru général. Mais M. Wurtz a reconnu depuis qu'il n'en est point ainsi. L'alcool ordinaire peut seul être préparé de cette manière; dans tous les autres cas on obtient des isomères des vrais alcools (*voy.* Pseudo-alcools).

On peut encore transformer ces hydrocarbures en alcools en les combinant à l'acide sulfurique concentré et distillant ensuite le produit avec de l'eau :

$$1^\circ\quad \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^{4''}} = \underset{\text{Acide éthyl-sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2}$$

$$2^\circ\quad \underset{\text{Acide éthyl-sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Cette méthode paraît aussi donner des pseudo-alcools, excepté dans le cas de l'alcool ordinaire et de l'alcool propylique. Du reste, elle est moins générale que la précédente. L'acide sulfurique modifie, en effet, certains hydrocarbures et les transforme en des polymères sur lesquels il n'a plus d'action.

Troisième procédé. On peut préparer les alcools à l'aide des aldéhydes par deux méthodes.

La première consiste à faire agir la potasse alcoolique sur l'aldéhyde; il se forme un sel de potasse de l'acide correspondant à cette aldéhyde ainsi que l'alcool de la même série :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2C^7H^6O} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Benzoate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Alcool benzylique.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Cette méthode n'est applicable qu'aux alcools qui dérivent des hydrocarbures à formule générale C^nH^{2n-7} (série aromatique); pourtant, en la modifiant un peu et en remplaçant la potasse alcoolique par la chaux éteinte, M. Fittig est arrivé à transformer l'aldéhyde œnanthylique $C^7H^{14}O$, en alcool heptylique $C^7H^{16}O$, et l'aldéhyde valérique $C^5H^{10}O$, en alcool amylique $C^5H^{12}O$.

La seconde méthode consiste à faire agir sur les aldéhydes l'hydrogène naissant développé au moyen de l'amalgame de sodium. Elle réussit non-seulement avec les aldéhydes, mais encore avec des isomères de ces corps. Ainsi on obtient l'alcool ordinaire en faisant agir l'hydrogène naissant indistinctement sur l'aldéhyde, ou sur son isomère l'oxyde d'éthylène :

$$\underset{\substack{\text{Aldéhyde}\\ \text{ou oxyde d'éthylène.}}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

Quatrième procédé. Lorsqu'on traite l'ammoniaque par de l'acide azoteux, on obtient de l'eau et de l'azote libre :

$$\underset{\text{Ammoniaque.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Azote.}}{\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}}$$

Or, si l'on suppose qu'un atome d'hydrogène de l'ammoniaque soit remplacé par un radical d'alcool, comme cela a lieu dans les ammoniaques composées, il est évident qu'une des deux molécules d'eau qui se forment dans la réaction devra avoir un de ses atomes d'hydrogène remplacés par le même radical :

$$\underset{\text{Éthylamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Azote.}}{\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}}$$

Dans ce cas, l'alcool obtenu se transforme, au contact de l'excès d'acide azoteux, en éther azoteux, et l'on est toujours obligé de compléter l'opération en décomposant l'éther ainsi formé par la potasse.

Cinquième procédé. On obtient encore les alcools monoatomiques à l'aide des glycols, il suffit pour cela de soumettre les monochlorhydrines de ces corps à l'action de l'hydrogène naissant ; le chlore est remplacé par l'hydrogène et l'alcool cherché prend naissance :

$$\underset{\substack{\text{Monochlorhydrine}\\ \text{du glycol.}}}{\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cl\\H^2\\\hline H^2\\OH\end{matrix}\right.\right.} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\\hline H^2\\OH\end{matrix}\right.\right.} + \underset{\substack{\text{Acide}\\ \text{chlorhydrique.}}}{\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}}$$

Propriétés. 1° *Action des oxydants.* — Tous les alcools sont susceptibles, sous l'influence des agents d'oxydation, de perdre deux H qui ne sont remplacés par rien ; les corps qui se produisent ainsi ont reçu le nom d'aldéhydes. Les alcools peuvent aussi échanger H^2 contre O et produire des acides.

1° $$\underset{\text{Alcool.}}{2C^2H^6O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{2C^2H^4O}$$

2° $$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

2° *Action des déshydratants.* — Sous l'influence des agents de déshydratation, les alcools peuvent perdre H^2O et donner naissance à un hydrocarbure :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4}$$

Ils peuvent aussi se doubler en perdant H^2O et se transformer en un éther proprement dit :

$$\underset{\text{Alcool.}}{2C^2H^6O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Éther.}}{C^4H^{10}O}$$

Ces réactions ne se produisent nettement que dans la série des alcools qui correspondent aux hydrocarbures C^nH^{2n+2} (série Grasse).

3° *Action des chlorures, bromures et iodures de phosphore.* Traitée par le chlorure, le bromure ou l'iodure de phosphore, ils perdent le résidu HO auquel se substituent Cl, Br ou I ; il se produit ainsi un chlorure, un bromure ou un iodure du radical de l'alcool, des acides phosphoreux ou phosphorique, selon que l'on a employé les chlorure ou bromure de phosphore au maximum ou au minimum, et des hydracides du chlore, du brome ou de l'iode :

$$\underset{\text{Alcool.}}{4\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{4\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide phosphorique.}}{\left.\begin{matrix}PO'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3}$$

En réalité, cette réaction s'exécute en deux phases comme l'indiquent les équations suivantes :

PREMIÈRE PHASE.

$$\underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PCl^3O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

DEUXIÈME PHASE.

$$\underset{\text{Acool.}}{3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PCl^3O} = \underset{\text{Acide phosphorique.}}{\left.\begin{matrix}PO'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3} + \underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

4° *Action des acides.* — Traités par les acides à une température

qui varie selon l'énergie de ces derniers, ils font la double décomposition et il se forme de l'eau et un éther composé :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alcool. Acide acétique. Éther acétique (acétate d'éthyle). Eau.

Ces éthers étant décomposables par l'eau, il arrive toujours dans ces réactions un moment ou l'action décomposante de l'eau formée neutralise l'action inverse due aux affinités de l'acide et de l'alcool. L'action s'arrête alors, bien que le mélange contienne encore une certaine proportion d'acide et d'alcool restés libres. M. Berthelot en conclut que rien de tel ne se produisant dans l'action des acides sur les bases, les éthers composés ne peuvent pas être comparés à des sels. Cette conclusion n'est point acceptable. Le phénomène dont il s'agit tient aux affinités respectives des corps en présence et nullement à la constitution des composés qui se forment ; il est probable que si, au lieu de faire agir les acides énergiques sur la potasse, on faisait agir les acides faibles sur les oxydes d'étain ou d'antimoine hydratés, on obtiendrait des phénomènes analogues à ceux que l'on observe avec les alcools.

Selon que l'acide que l'on fait agir sur un alcool est un hydracide ou un oxacide, il se produit un éther simple ou un éther composé.

5° *Action des alcalis sur les alcools.* Sous l'influence de la potasse en fusion, les alcools dégagent de l'hydrogène et donnent le sel de potasse de l'acide qui leur correspond.

$$\left.\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H^3\\H^2\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H^3\\O\\OK\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Alcool. Potasse. Acétate de potasse. Hydrogène.

6° *Action des métalloïdes halogènes.* Les alcools soumis à l'influence du chlore ou du brome perdent d'abord deux atomes d'hydrogène qui ne sont point remplacés. Les autres atomes d'hydrogène sont ensuite remplacés par ces métalloïdes. Tous peuvent l'être, à l'exception d'un seul, qui est probablement l'hydrogène typique de l'alcool :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + 4\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = 5\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C^2HCl^3O$$

Alcool. Chlore. Acide chlorhydrique. Chloral.

7° *Action des métaux alcalins.* Les métaux alcalins réagissent vivement sur les alcools monoatomiques, en dégageant de l'hydrogène et se substituant à l'hydrogène éliminé :

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right) + \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\K\end{matrix}\Big\}\Theta\right) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}.$$

Alcool. Potassium. Éthylate de potassium. Hydrogène.

8° *Action de l'hydrogène.* Beaucoup d'alcools appartenant à des séries moins hydrogénées que celle exprimée par la formule générale $C^nH^{2n+2}O$ peuvent se combiner à l'hydrogène naissant et passer à l'état d'alcools plus hydrogénés d'un autre série. L'alcool allylique et probablement l'alcool cinnamique présentent ce caractère.

$$\begin{matrix}C^3H^5\\H\end{matrix}\Big\}\Theta + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}C^3H^7\\H\end{matrix}\Big\}\Theta$$

Alcool allylique. Hydrogène. Alcool propylique.

Ces alcools paraissent aussi susceptibles de s'unir directement au brome, du moins M. Reboul a-t-il constaté que leurs éthers jouissent de cette propriété.

ÉTHERS DES ALCOOLS PRIMAIRES.

Nous avons vu qu'on donne le nom d'éthers à une série de corps qui proviennent soit de la substitution d'un radical acide ou alcoolique à l'atome d'hydrogène typique que les alcools renferment, soit de la substitution d'un métalloïde halogène à oxhydryle des alcools. Nous diviserons les éthers en deux grandes classes, ceux qui renferment des radicaux acides, et ceux qui n'en renferment pas.

Éthers contenant des radicaux acides. Parmi ces éthers nous devons distinguer les éthers simples et les éthers composés.

ÉTHERS SIMPLES. — *Préparation.* — On les prépare facilement, soit en faisant agir les hydracides du chlore, du brome ou de l'iode sur les alcools, soit en traitant les alcools par les chlorures, bromures et iodures de phosphore. On peut encore les obtenir en substituant le chlore ou le brome à l'hydrogène dans l'hydrocarbure fondamental de la série. Les éthers cyanhydriques s'obtiennent par double décomposition, en faisant agir le cyanure de potassium sur les éthers chlorhydriques ou sur les sels de potasse des éthers acides.

$$\begin{matrix}K\\CAz\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}SO^{2''}\\C^5H^{11}\\K\end{matrix}\Big\}\Theta^2 = \begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2 + \begin{matrix}C^5H^{11}\\CAz\end{matrix}\Big\}$$

Cyanure de potassium. Amylsulfate de potasse. Sulfate de potasse. Cyanure d'amyle.

Propriétés. — α. Les éthers simples, traités par le zinc, donnent un sel haloïde de zinc et une combinaison du zinc avec le radical al-

coolique. Ce dernier corps, en présence d'une nouvelle quantité de l'éther simple, met en liberté un hydrocarbure qui a été considéré jusqu'ici comme le radical de l'alcool, mais qui a peut-être une tout autre constitution (*voy.* Radicaux hydrocarbonés) :

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\ I\end{matrix}\right\}) + 2Zn = \begin{matrix}Zn''\\ I^2\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}Zn''\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\Big\}$$

Iodure d'éthyle. — Zinc. — Iodure de zinc. — Éthylure de zinc (zinc-éthyle).

$$\begin{matrix}Zn''\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\Big\} + 2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\ I\end{matrix}\right\}) = \begin{matrix}Zn''\\ I^2\end{matrix}\Big\} + C^4H^{10}$$

Zinc-éthyle. — Iodure d'éthyle. — Iodure de zinc.

β. Les éthers simples, traités par l'eau et le zinc à 200°, donnent naissance à l'hydrocarbure fondamental de la série (*voy.* Hydrocarbures saturés).

γ. Soumis à l'action des sels d'argent ou de potasse, les éthers simples donnent lieu à une double décomposition dans laquelle il se produit un sel haloïde métallique et un éther composé :

$$\begin{matrix}C^2H^5\\ Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}C^2H^5O\\ Ag\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}Ag\\ Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}C^2H^5O\\ C^2H^5\end{matrix}\Big\}O$$

Chlorure d'éthyle. — Acétate d'argent. — Chlorure d'argent. — Acétate d'éthyle.

Éthers composés. — *Préparation.* Il existe cinq procédés pour préparer ces éthers :

α. On mêle l'acide avec l'alcool. Si l'acide est énergique, la réaction se fait à froid; si l'acide est faible on doit chauffer le mélange dans des tubes scellés à une température qui varie avec les corps mis en présence.

β. On fait agir un sel d'argent sur un éther simple de l'alcool dont on veut obtenir un éther composé :

$$\begin{matrix}C^7H^7\\ Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}C^2H^5O\\ Ag\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}Ag\\ Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}C^7H^7\\ C^2H^5O\end{matrix}\Big\}O$$

Chlorure de benzyle. — Acétate d'argent. — Chlorure d'argent. — Acétate de benzyle.

γ. On fait agir le chlorure d'un radical acide sur un alcool ou sur son dérivé sodé. Il se produit soit de l'acide chlorhydrique, soit un chlorure métallique en même temps qu'un éther composé :

$$\begin{matrix}C^2H^5\\ Na\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C^4H^7O\\ Cl\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}C^4H^7O\\ C^2H^5\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}Na\\ Cl\end{matrix}\Big\}$$

Éthylate de soude. — Chlorure de butyryle. — Butyrate d'éthyle. — Chlorure sodique.

δ. On fait réagir un anhydride acide sur un alcool ou sur un éther simple :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\theta + \left.\begin{matrix}C^2H^5\theta\\C^2H^5\theta\end{matrix}\right\}\theta = \left.\begin{matrix}C^2H^5\theta\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\theta + \left.\begin{matrix}C^2H^5\theta\\H\end{matrix}\right\}\theta$$

Alcool. — Anhydride acétique. — Acétate d'éthyle. — Acide acétique.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\theta + S\theta^3\theta = \left.\begin{matrix}S\theta^{2''}\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\theta^2$$

Éther. — Anhydride sulfurique. — Sulfate neutre d'éthyle.

1. On fait réagir un acide sur un alcool en présence d'un autre acide plus énergique, tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. Il est probable qu'il y a deux phases dans ces réactions. Lorsqu'on emploie l'acide sulfurique, il se formerait dans cette hypothèse un éther sulfurique acide qui, au contact du deuxième acide, régénérerait l'acide sulfurique, et donnerait naissance à un éther composé :

PREMIÈRE PHASE.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\theta + \left.\begin{matrix}S\theta^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}\theta^2 = \left.\begin{matrix}S\theta^{2''}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\theta^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\theta$$

Alcool. — Acide sulfurique. — Acide sulfovinique. — Eau.

DEUXIÈME PHASE.

$$\left.\begin{matrix}S\theta^{2''}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\theta^2 + \left.\begin{matrix}C^7H^5\theta\\H\end{matrix}\right\}\theta = \left.\begin{matrix}S\theta^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}\theta^2 + \left.\begin{matrix}C^7H^5\theta\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\theta$$

Acide sulfovinique. — Acide benzoïque. — Acide sulfurique. — Benzoate d'éthyle.

Si l'on remplaçait l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, il se formerait d'abord un éther chlorhydrique, lequel, en réagissant sur l'acide oxygéné, régénérerait de l'acide chlorhydrique et donnerait un éther composé :

PREMIÈRE PHASE.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^9\\H\end{matrix}\right\}\theta + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^9\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\theta$$

Alcool butylique. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de butyle. — Eau.

DEUXIÈME PHASE.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^9\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH\theta\\H\end{matrix}\right\}\theta = \left.\begin{matrix}C^4H^9\\CH\theta\end{matrix}\right\}\theta + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chlorure de butyle. — Acide formique. — Formiate de butyle. — Acide chlorhydrique.

Éthers composés formés par les acides polyatomiques. Les acides polyatomiques peuvent toujours former un nombre d'éthers égal au nombre d'atomes d'hydrogène typique qu'ils renferment.

Quand cet hydrogène est remplacé en totalité par un radical alcoolique, l'éther formé est neutre; lorsque cet hydrogène est remplacé partiellement, on obtient des éthers acides dont l'hydrogène basique restant peut être remplacé par un métal.

Les éthers neutres de ces acides s'obtiennent facilement par les divers procédés que nous avons indiqués.

Quant aux éthers acides, ils s'obtiennent d'ordinaire en chauffant légèrement un alcool avec un acide diatomique, saturant le composé par une base qui précipite l'excès d'acide tout en faisant un sel soluble avec l'éther acide formé, et retirant ensuite cet éther de son sel en précipitant le métal qu'il contient par un acide approprié.

On peut encore obtenir ce genre d'éthers en saponifiant incomplétement les éthers neutres :

$$\left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ C^2H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2$$

Oxalate neutre d'éthyle. — Potasse. — Alcool. — Éthyloxalate de potasse.

Ce procédé est très-utile pour préparer les éthers mono ou biacides des acides triatomiques.

Propriétés des éthers composés. Les éthers composés, traités par les bases, produisent un sel métallique, et régénèrent l'alcool. On a donné à cette double décomposition le nom de saponification. L'eau seule saponifie les éthers composés à une température élevée :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ K \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Éther acétique. — Potasse. — Acétate de potasse. — Alcool.

Éthers ne renfermant pas de radicaux acides. — Ces éthers renferment deux radicaux alcooliques unis par l'intermédiaire de l'oxygène. Lorsque ces deux radicaux sont identiques, on appelle l'éther, *éther proprement dit.* Lorsqu'ils diffèrent, l'éther prend le nom d'éther mixte.

Éthers proprement dits. — *Préparation.* L'éther proprement dit d'un alcool peut s'obtenir par quatre procédés principaux :

α. En chauffant l'alcool avec des corps avides d'eau, tels que le chlorure de zinc. Deux molécules d'alcool se soudent alors en éliminant une molécule d'eau, et donnent de l'éther :

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Alcool. — Oxyde d'éthyle (éther). — Eau.

On peut remplacer les corps avides d'eau par des corps presque inertes comme l'iodure de mercure. Ces corps servent de centre de décomposition, et permettent à l'alcool de réagir sur lui-même comme il réagirait sur un acide.

β. On fait réagir l'alcool sur un acide polyatomique énergique. Il se fait une série de doubles décompositions analogues à celles que nous avons signalées dans le cinquième procédé de préparation des éthers composés :

PREMIÈRE PHASE.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alcool. Acide sulfurique. Acide sulfovinique. Eau.

DEUXIÈME PHASE.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

Alcool. Acide sulfovinique. Acide sulfurique. Éther.

L'acide régénéré dans la deuxième phase de la réaction recommence le cycle des transformations précédentes. Il s'ensuit qu'une quantité relativement faible d'un acide polybasique peut transformer des quantités presque infinies d'alcool en éther, la limite se trouvant seulement dans la formation des produits secondaires.

Cette théorie de l'éthérification a été vérifiée par M. Willamson de la manière suivante :

Il a préparé un éther acide de l'alcool amylique (acide amylsulfurique), puis il a fait arriver sur cet éther légèrement chauffé un courant d'alcool ordinaire. Il est évident que si, comme la théorie le fait supposer, l'éther provient des décompositions et des recompositions successives de l'éther acide, les portions de ce dernier corps qu'on trouve dans l'appareil à la fin de l'opération ne sont pas de même formation que celles que l'on y trouve au commencement. De là cette conséquence que si la théorie est vraie, on doit, dans l'expérience que nous venons de citer, trouver dans l'appareil, à la fin de l'opération, un éther acide différent de celui qu'on y a mis au début ; ce qui a eu lieu.

De plus, pendant toute la durée de la décomposition de l'éther acide formé au début, il doit se dégager, non pas de l'éther ordinaire, mais un éther mixte formé par les radicaux des deux alcools mis en présence ; ce que l'expérience a également confirmé.

Les équations suivantes aident à l'intelligence de ce raisonnement :

$$\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ C^5H^{11} \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

Acide amylsulfurique. — Alcool. — Oxyde d'éthyle et d'amyle. — Acide sulfurique.

$$\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Acide sulfurique. — Alcool. — Acide éthylsulfurique. — Eau.

On voit qu'au début l'appareil contient de l'acide amylsulfurique et à la fin de l'acide éthylsulfurique. On voit en outre que, pendant la décomposition du premier de ces corps, il ne se dégage ni de l'oxyde d'éthyle, ni de l'oxyde d'amyle, mais bien de l'oxyde double d'éthyle et d'amyle.

γ. Le troisième procédé consiste à faire réagir le chlorure, le bromure ou l'iodure d'un radical alcoolique sur le dérivé sodé du même alcool :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Na \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Chlorure d'éthyle. — Éthylate de soude. — Ether proprement dit. — Chlorure de sodium.

δ. On saponifie les éthers simples par les bases anhydres :

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + BaO = \left.\begin{matrix} Ba'' \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$$

Chlorure d'éthyle. — Oxyde anhydre de barium. — Chlorure de barium. — Éther.

Éthers mixtes. — *Préparation.* Ils s'obtiennent, soit par le procédé de M. Willamson, c'est-à-dire en faisant agir un acide polybasique énergique sur un mélange de deux alcools, soit en soumettant le dérivé sodé d'un alcool à l'action de l'éther simple d'un alcool différent.

Propriétés des éthers proprement dits et des éthers mixtes. α. Les deux groupes carbonés que ces éthers renferment, sont assez fortement soudés entre eux par l'oxygène, pour que les chlorures de phosphore ne s'emparent de cet oxygène, et ne dédoublent la molécule qu'avec beaucoup de difficulté. Ce n'est qu'en tube clos et à une température élevée, que le protochlorure de phosphore agit sur l'éther ordinaire. La réaction donne de l'anhydride phosphoreux et du chlorure d'éthyle :

$$3\left(\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}\Theta\right) + 2PCl^5 = P^2\Theta^3 + 6\left(\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)$$

Ether. Protochlorure de phosphore. Anhydride phosphoreux. Chlorure d'éthyle.

β. Traités à chaud par les acides ou par les anhydrides acides, ces éthers font avec eux la double décomposition, et donnent, soit deux molécules d'un même éther composé, soit deux éthers composés différents :

$$\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}\Theta + \begin{matrix}C^2H^3\Theta\\C^2H^3\Theta\end{matrix}\Big\}\Theta = \begin{matrix}C^2H^3\Theta\\C^2H^3\end{matrix}\Big\}\Theta + \begin{matrix}C^2H^3\Theta\\C^2H^3\end{matrix}\Big\}\Theta$$

Oxyde d'éthyle et de méthyle. Anhydride acétique. Acétate de méthyle. Acétate d'éthyle.

γ. L'éther éthylique et probablement ses homologues donnent des produits de substitution sous l'influence du chlore.

M. Malaguti a obtenu ainsi l'éther éthylique tétrachloré, qu'il a improprement appelé bichloré $C^4H^6Cl^4\Theta$, et M. Lieben a préparé l'éther bichloré, appelé par lui monochloré $\begin{matrix}C^2H^4Cl\\C^2H^4Cl\end{matrix}\Big\}\Theta$. Ce dernier corps, traité à froid par le zinc-éthyle, ou par le zinc-méthyle, échange Cl contre l'éthyle ou le méthyle, et donne des produits qui ont pour formule $\begin{matrix}C^2H^4(C^2H^5)\\C^2H^4Cl\end{matrix}\Big\}\Theta$ et $\begin{matrix}C^2H^4(CH^3)\\C^2H^4Cl\end{matrix}\Big\}\Theta$. Ces produits chauffés dans un tube clos avec de nouvelles quantités de zinc-méthyle, ou de zinc-éthyle, échangent leur dernier atome de chlore contre l'éthyle ou le méthyle, et fournissent l'éther di-éthylique $\begin{matrix}C^2H^4(C^2H^5)\\C^2H^4(C^2H^5)\end{matrix}\Big\}\Theta$ ou l'éther di-méthylique $\begin{matrix}C^2H^4(CH^3)\\C^2H^4(CH^3)\end{matrix}\Big\}\Theta$.

En traitant l'éther monochloré (bichloré) par l'éthylate ou le méthylate de sodium, M. Lieben a réussi à substituer l'oxéthyle ou l'oxyméthyle au chlore. Il a obtenu de la sorte :

L'éther chloroxéthylique. . . . $\begin{matrix}C^2H^4(C^2H^5\Theta)\\C^2H^4Cl\end{matrix}\Big\}\Theta$

L'éther dioxéthylique. . . . . $\begin{matrix}C^2H^4(C^2H^5\Theta)\\C^2H^4(C^2H^5\Theta)\end{matrix}\Big\}\Theta$

Et l'éther chloroxyméthylique. . $\begin{matrix}C^2H^4(CH^3\Theta)\\C^2H^3Cl\end{matrix}\Big\}\Theta$

L'éther dioxyméthylique n'a pas été obtenu.

Les formules que M. Lieben a données pour ces corps, et que nous avons reproduites, ne sont considérées par ce chimiste que comme provisoires. Il les emploie en attendant qu'une étude com-

plète lui ait révélé la vraie constitution de ces composés. Des expériences inédites et encore incomplètes, qu'il a bien voulu me communiquer, tendent à faire croire que la substitution de Cl^2 à H^2 dans l'éther se fait aux dépens d'une seule molécule d'éthyle. S'il en est vraiment ainsi, les composés dont nous venons de parler, devraient être formulés comme il suit :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3Cl^2 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} O$$
Éther monochloré.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3Cl(C^2H^3) \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} O$$
Éther chloroéthylique.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3Cl(CH^3) \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} O$$
Éther chlorométhylique.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3(C^2H^3)^2 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} O$$
Éther diéthylique.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3(CH^3)^2 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} O$$
Éther diméthylique.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3Cl(C^2H^3O) \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} O$$
Éther chloroxéthylique.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3(C^2H^3O)^2 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} O$$
Éther dioxéthylique.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3Cl(CH^3O) \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} O$$
Éther chloroxyméthylique.

Preuves a l'appui de la formule actuelle de l'éther. Avant d'adopter pour l'oxygène un poids atomique égal à 16 et pour le carbone un poids atomique égal à 12, notre formule actuelle de l'alcool C^2H^6O s'écrivait $C^4H^6O^2$, et celle de l'éther, que nous écrivons aujourd'hui $C^4H^{10}O$, était $C^8H^{10}O^2$. Seulement cette dernière était divisible par 2 et pouvait s'écrire C^4H^5O. Comme d'ailleurs l'eau s'écrivait HO, la formule C^4H^5O paraissait plus simple, parce qu'on faisait ainsi dériver l'éther de l'alcool par simple déshydratation.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{Éther.}}{C^4H^5O} + \underset{\text{Eau.}}{HO}$$

L'adoption des nouveaux poids atomiques obligeait à doubler cette formule de l'éther, puisque l'oxygène y entrait pour un nombre impair d'équivalents; de là de grandes dissidences entre les chi-

mistes qui doublaient cette formule, conformément à la nouvelle théorie et ceux qui, fidèles aux idées anciennes, refusaient de la doubler.

La nécessité où l'on est de doubler la formule de l'éther, même lorsqu'on note avec les équivalents anciens, est assez importante pour que nous nous y arrêtions un instant. C'est un des faits qui ont le plus contribué à faire adopter les idées actuelles.

Les raisons qui ont conduit les chimistes à doubler l'ancienne formule de l'éther sont les suivantes :

1° Pour rapporter l'éther au même volume gazeux que les autres corps, on doit doubler sa formule ;

2° La théorie de l'éthérification, démontrée par M. Willamson, prouve que deux molécules d'alcool interviennent toujours pour former de l'éther et que l'acide sulfurique n'agit pas en qualité de déshydratant, comme on l'avait cru ;

3° Dans la préparation de l'éther au moyen des éthers simples et d'un dérivé sodé d'un alcool, on voit encore que l'éther exige pour se former que deux molécules d'alcool entrent en réaction ;

4° Il existe des éthers mixtes qui renferment les radicaux de deux alcools différents, et ces corps se produisent dans des réactions identiques à celles où se forment les éthers proprement dits ;

5° M. Lieben a obtenu l'éther éthylique $C^4H^{10}O$, dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par du chlore et un autre par de l'éthyle ; l'hydrogène dans l'éther est donc remplaçable par dixièmes, ce qui prouve sans réplique que la molécule de ce corps en contient au moins dix atomes.

Nomenclature des éthers. Les éthers proprement dits se nomment encore oxydes du radical alcoolique. On dit oxyde d'amyle ou éther amylique proprement dit.

Les éthers mixtes se nomment en ajoutant à ce mot générique, les noms des deux alcools qui entrent dans leur composition, réunis en un seul mot. On les appelle aussi oxydes des deux radicaux qu'ils renferment. Ainsi, le composé $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O$, se désigne indistinctement par les noms d'éther mixte, éthyl-amylique ou d'oxyde d'éthyle et d'amyle.

Les éthers simples se nomment éthers chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques, fluorhydriques, cyanhydriques. On fait précéder leur nom d'une racine qui indique de quel alcool dérive l'éther.

On les désigne aussi sous les noms de chlorures, bromures, iodures, fluorures, cyanures des radicaux alcooliques. Le composé $\left.\begin{matrix}C^7H^{15}\\Cl\end{matrix}\right\}$ est indistinctement de l'éther heptyl-chlorhydrique ou du chlorure d'heptyle.

Pour nommer les éthers composés, on fait suivre le mot éther du nom de l'acide dont le corps contient les éléments, et on le fait précéder d'une racine qui indique l'alcool aux dépens duquel il a été préparé. On peut encore les dénommer comme les sels métalliques, en prenant pour nom spécifique celui du radical alcoolique. Les mot éthers éthyl-acétique et acétate d'éthyle, indiquent l'un et l'autre le composé $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$.

Les éthers composés neutres formés par les acides polybasiques se dénomment comme les précédents; quant aux éthers acides, on les désigne en faisant suivre le mot acide d'un nom composé formé du nom de l'acide dont les éléments entrent dans leur constitution, précédé lui-même du nom des radicaux d'alcools qui s'y trouvent. On fait précéder la partie du mot qui désigne les radicaux par les syllabes di, tri....., etc., pour désigner le nombre de ces derniers.

Le composé $\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O$ se nomme acide éthylsulfurique (ou encore sulfovinique).

Le composé $\left.\begin{matrix}PO'''\\(C^2H^5)^2\\H\end{matrix}\right\}O^3$ se nomme acide diéthylphosphorique.

Lorsque plusieurs radicaux différents entrent dans un éther, on doit les indiquer; ainsi l'on dira : acide éthyl-amyl-phosphorique, phosphate de méthyle, d'éthyle et d'amyle, etc.

Alcools monoatomiques primaires actuellement connus. Les alcools monoatomiques primaires actuellement connus sont les suivants :

ALCOOLS SATURÉS. — 1° *Alcools de la série* $C^nH^{2n+2}O$.

L'alcool méthylique ou hydrate de méthyle :

$$CH^4O = \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O$$

L'alcool éthylique ou ordinaire, ou hydrate d'éthyle :

$$C^2H^6O = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool propylique ou hydrate de propyle :

$$C^3H^8O = \left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool butylique ou hydrate de butyle :

$$C^4H^{10}O = \left.\begin{matrix} C^4H^9 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool amylique ou hydrate d'amyle :

$$C^5H^{12}O = \left.\begin{matrix} C^5H^{11} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool caprolique ou hexylique, ou hydrate d'hexyle :

$$C^6H^{14}O = \left.\begin{matrix} C^6H^{13} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool œnantylique ou heptylique, ou hydrate d'heptyle :

$$C^7H^{16}O = \left.\begin{matrix} C^7H^{15} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool caprylique ou octylique, ou hydrate d'octyle :

$$C^8H^{18}O = \left.\begin{matrix} C^8H^{17} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool cétylique ou éthal, ou hydrate de cétyle :

$$C^{16}H^{34}O = \left.\begin{matrix} C^{16}H^{33} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool cérylique, ou hydrate de céryle :

$$C^{27}H^{56}O = \left.\begin{matrix} C^{27}H^{55} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool myricique ou hydrate de myricyle :

$$C^{30}H^{62}O = \left.\begin{matrix} C^{30}H^{61} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

2° *Alcools de la série* $C^nH^{2n-6}O$.

L'alcool benzylique ou hydrate de benzyle :

$$C^7H^8O = \left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool toluique, ou hydrate de tolyle :

$$C^8H^{10}O = \left.\begin{matrix} C^8H^9 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool cuminique, ou hydrate de cumyle :

$$C^{10}H^{14}O = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{13} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool sycocérylique, ou hydrate de sycocéryle :

$$C^{18}H^{30}O = \left.\begin{matrix} C^{18}H^{29} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

ALCOOLS NON SATURÉS. — 1° *Alcools de la série* $C^nH^{2n}O$

L'alcool acétylénique :

$$C^2H^4O = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool allylique :

$$C^3H^6O = \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

2° *Alcools de la série* $C^nH^{2n-2}O$.

L'alcool camphorique, ou camphre de Bornéo :

$$C^{10}H^{18}O = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{17} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

3° *Alcools de la série* $C^nH^{2n-8}O$.

L'alcool cinnamique :

$$C^9H^{10}O = \left.\begin{matrix} C^9H^9 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

L'alcool cholestérique ;

$$C^{26}H^{44}O = \left.\begin{matrix} C^{26}H^{43} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

ÉTUDE DES ALCOOLS MONOATOMIQUES PRIMAIRES LES PLUS IMPORTANTS.

Alcool méthylique $C\left\{\begin{matrix} H^3 \\ OH \end{matrix}\right.$. — *Préparation.* L'alcool méthylique ou esprit-de-bois se rencontre dans les produits de la distillation sèche du bois, où il se trouve mêlé d'acide acétique, d'eau et d'une foule d'autres substances.

Pour l'extraire de ce mélange, on distille ce dernier, en ayant soin d'arrêter l'opération dès qu'un dixième du liquide est passé, et l'on rectifie le produit sur de la chaux vive.

Le liquide ainsi obtenu est mélangé avec du chlorure de calcium, et distillé au bain-marie. Les impuretés distillent, tandis que l'esprit-de-bois reste combiné au chlorure de calcium. Si l'on chauffe ensuite le résidu avec de l'eau, cette combinaison se détruit, et l'alcool méthylique passe à la distillation. On le sépare de l'eau qu'il contient encore, en le rectifiant une seconde fois sur de la chaux vive.

L'alcool méthylique qui a subi ces diverses opérations, n'est pas encore entièrement pur. Si on veut le purifier tout à fait, il faut le distiller avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide oxalique, qui le transforme en oxalate de méthyle. Cet oxalate est solide, et peut facilement être obtenu pur par cristallisation. Il suffit, en dernier lieu, de le saponifier, au moyen d'une solution alcaline et de déshydrater le produit en le distillant une troisième fois sur de la chaux vive.

Propriétés. L'alcool méthylique est liquide, incolore, neutre aux papiers réactifs, d'une densité de 0,8142 à 0°. Il est miscible à l'eau en toutes proportions, et n'en trouble pas la transparence. Il ne donne aucun précipité noir avec l'azotate de mercure au minimum. Il bout à 66°,5 brûle avec une flamme bleuâtre peu éclairante, et a une odeur empyreumatique.

L'esprit-de-bois est miscible avec l'alcool, l'éther, les essences et les huiles. Il dissout un peu le phosphore et le soufre. Il se combine avec la baryte, en la dissolvant; il dissout aussi la potasse; mais ces dernières solutions brunissent et s'altèrent très-vite à l'air.

Lorsqu'on fait tomber de l'esprit-de-bois goutte à goutte sur du noir de platine, en ménageant l'accès de l'air, il s'oxyde et se transforme en acide formique :

$$\underset{\text{Esprit-de-bois,}}{C\left\{\begin{matrix}H^3\\ OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide formique.}}{C\left\{\begin{matrix}H\\ O\\ OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O}$$

Mais quels que soient les moyens oxydants que l'on mette en œuvre, on ne parvient jamais à préparer l'aldéhyde formique $C\left\{\begin{matrix}H\\ O\\ H\end{matrix}\right.$. Ce corps ne paraît pas avoir une stabilité suffisante pour qu'on puisse l'obtenir.

Lorsqu'on dirige les vapeurs d'alcool méthylique sur de la chaux potassée fortement chauffée, de l'hydrogène se dégage, et il se forme du formiate de soude. Toutefois, comme au contact des alcalis en excès, les formiates se transforment en oxalates, en dégageant de l'hydrogène, on obtient presque toujours de l'oxalate de soude dans cette réaction :

$$\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}^3\\ \mathrm{O}\mathrm{H}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\mathrm{K}\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\right)$$

Alcool méthylique. — Hydrate de potassium. — Formiate de potassium. — Hydrogène.

Le chlore donne avec l'esprit-de-bois des produits imparfaitement connus. Le chlorure de chaux transforme ce corps en chloroforme. Le brome et l'iode, ajoutés à une solution de potasse dans l'esprit-de-bois, donnent du bromoforme ou de l'iodoforme. Enfin, lorsqu'on le chauffe avec du chlorure ammonique, l'acool méthylique se convertit en chlorures de méthyl, de diméthyl et de triméthyl-ammonium.

L'acide sulfurique s'échauffe avec l'esprit-de-bois, et donne lieu à la formation de l'acide méthyl-sulfurique, qui cristallise par l'évaporation spontanée de la liqueur.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{S}\mathrm{O}^{2''}\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2 + \left.\begin{matrix}\mathrm{C}\mathrm{H}^3\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{S}\mathrm{O}^{2''}\\ \mathrm{C}\mathrm{H}^3\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2 + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$$

Acide sulfurique. — Esprit-de-bois. — Acide méthyl-sulfurique. — Eau.

Lorsqu'on chauffe le mélange d'esprit-de-bois et d'acide sulfurique, on obtient un produit gazeux, qui n'est autre que l'oxyde de méthyle $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}\mathrm{H}^3\\ \mathrm{C}\mathrm{H}^3\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$. Mais, dans aucun cas, il ne se forme du méthylène $\mathrm{C}\mathrm{H}^2$. Ce dernier corps ne paraît pas stable à l'état de liberté.

Les hydracides transforment facilement l'esprit-de-bois en éthers simples. Le chlorure de méthyle est gazeux et ne se liquéfie pas encore à — 18°. L'eau en dissout 2,8 fois son volume à 16°, sa densité = 1,736, l'iodure est liquide et bout à 42°:2 sous la pression de 0.752.

L'oxychlorure de carbone s'échauffe beaucoup avec l'esprit-de-bois, et transforme ce corps en chloro-carbonate de méthyle.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}\mathrm{H}^3\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{C}\mathrm{O}''\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} + \mathrm{C}\mathrm{O}''\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\mathrm{C}\mathrm{H}^3\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$$

Esprit-de-bois. — Chlorure de carbonyle. — Acide chlorhydrique. — Chlorocarbonate de méthyle.

Le sodium se dissout dans l'alcool méthylique avec dégagement d'hydrogène. Il se produit, dans ce cas, du méthylate de sodium :

$$\underset{\text{Alcool méthylique.}}{2\left(\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}\theta\right)} + \underset{\text{Sodium.}}{\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{Méthylate de sodium.}}{2\left(\begin{matrix}CH^3\\Na\end{matrix}\right\}\theta\right)} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}}$$

Toutefois, on est loin de pouvoir dissoudre dans l'esprit-de-bois la quantité théorique de sodium qui correspondrait à cette équation. A peine une faible quantité de méthylate de soude est-elle formée, la masse devient pâteuse, et le sodium cesse de se dissoudre; on peut, il est vrai, faciliter la dissolution en chauffant, mais alors le méthylate de soude se décompose partiellement et brunit.

Appendice à l'esprit-de-bois. Chloroforme, bromoforme et iodoforme.

Chloroforme $CHCl^3$. Le chloroforme peut être considéré comme du gaz des marais trichloré ou comme du chlorure de méthyle bichloré. On peut, en effet, l'obtenir en faisant agir le chlore soit sur le gaz des marais soit sur le chlorure de méthyle. Mais ce sont là des procédés de préparation longs, coûteux et pénibles qui n'ont qu'une importance théorique, et ne pourraient jamais servir pratiquement.

Heureusement le chloroforme se produit encore dans une foule d'autres réactions, pour la plupart compliquées au point de vue théorique, mais simples en pratique. Voici le procédé de préparation recommandé par Soubeyran.

Préparation. On délaye 10 kilogrammes de chlorure de chaux et 3 kilogrammes de chaux éteinte dans 60 kilogrammes d'eau, et l'on met ce lait calcaire dans un alambic assez grand pour n'être rempli qu'au tiers au plus; on ajoute ensuite 2 kilogrammes d'alcool à 85°, et l'on chauffe rapidement. Vers 80° la réaction commence et se fait avec une telle vivacité, qu'il est nécessaire d'enlever le feu pour éviter que la masse ne déborde. La distillation commence à ce moment, et s'achève presque seule. On recueille environ trois litres de liquide divisé en deux couches, dont une est constituée par de l'eau et l'autre, plus lourde, par du chloroforme mêlé d'alcool et de chlore.

On sépare la couche inférieure, on la lave d'abord avec de l'eau

pour enlever l'alcool, puis avec une solution de carbonate de potasse pour éliminer le chlore; enfin, on la dessèche sur le chlorure de calcium, et on la distille. Dans cette opération, on obtient d'autant plus de produit qu'on atteint plus vite la température de 80°. Aussi fait-on sagement de délayer le chlorure de chaux dans de l'eau déjà chaude.

On peut, dans cette préparation, remplacer l'alcool par l'esprit-de-bois ou l'acétone; mais le chloroforme est alors toujours souillé d'une huile chlorée, dont il faut le débarrasser en le distillant sur de l'acide sulfurique.

Propriétés. Le chloroforme est un liquide incolore très-limpide, d'une saveur piquante d'abord, puis fraîche et sucrée. Sa densité est de 1,491 à 17°. Il a une odeur éthérée fort agréable. Son point d'ébullition est situé à 61° suivant Regnault, et à 63°,5 sous la pression de 0,772 d'après Pierre; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,199—4,250.

Le chloroforme s'enflamme difficilement; cependant lorsqu'on en imprègne une mèche de coton, celle-ci brûle avec une flamme verte; si l'on promène un verre mouillé sur cette flamme, ce dernier condense de l'acide chlorhydrique que l'on peut reconnaître au louche qui se produit lorsqu'on y verse ensuite une solution aqueuse d'azotate d'argent. Cette dernière réaction ainsi que la couleur verte de la flamme sont caractéristiques de toutes les substances organiques chlorées, bromées ou iodées. Avec ces dernières, toutefois la couleur de la flamme donne plutôt sur le bleu.

Le chloroforme est extrêmement peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique une saveur sucrée fort agréable. Il est très-soluble dans l'alcool et l'éther; l'acide sulfurique concentré ne le dissout pas.

Le chloroforme pur doit aller au fond de l'eau sans la troubler, tandis qu'il la rend laiteuse lorsqu'il est mêlé d'alcool. On peut encore reconnaître cette dernière impureté, en se fondant sur ce que le chloroforme pur ne se colore pas en vert avec un mélange d'acide sulfurique et de dichromate potassique, tandis qu'il prend cette couleur s'il renferme de l'alcool.

Le chloroforme dissout la plupart des matières organiques riches en carbone. Il dissout facilement le caoutchouc, qui se dépose, inaltéré, par l'évaporation.

Distillé dans un courant de chlore, il se convertit en acide chlorhydrique et en perchlorure de carbone; chauffé avec une dissolution

alcoolique de potasse, le chloroforme se convertit en formiate et en chlorure :

$$\underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3} + \underset{\text{Hydrate potassique.}}{4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right)} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{3\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Formiate de potasse.}}{\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)}.$$

Le chloroforme en vapeurs, mêlé à l'air, produit lorsqu'on le respire une anesthésie complète. Cette anesthésie est précédée d'une période d'excitation qui dure peu. La chirurgie a utilisé cette propriété anesthésique.

Bromoforme $CHBr^3$. — *Préparation.* On obtient ce corps en faisant agir simultanément la potasse et le brome sur l'esprit-de-bois, l'alcool ou l'acétone; on l'obtient aussi en soumettant les acides citrique et malique aqueux à l'action du brome, ou en traitant le bromal C^2HBr^3O par les alcalis.

Le premier procédé est le plus simple. On dissout une partie de potasse dans une partie d'esprit-de-bois et l'on y ajoute assez de brome pour que le liquide prenne une légère couleur. Il se dépose au fond de la liqueur une couche de bromoforme. On le lave, on le dessèche sur du chlorure de calcium, et on le distille.

Propriétés. — Le bromoforme est un liquide limpide, sa densité est de 2,13, son odeur est agréable et sa saveur sucrée. Son point d'ébullition n'a pas été déterminé avec certitude, mais on sait qu'il est moins volatil que le chloroforme. Il est très-peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique cependant son odeur et sa saveur. L'alcool, l'éther, les essences le dissolvent, au contraire, facilement.

Il se comporte avec les réactifs de la même manière que le chloroforme; il se dédouble même plus facilement que ce dernier en bromure et formiate sous l'influence des alcalis.

Iodoforme CHI^3. — *Préparation.* Pour préparer ce corps, M. Filhol recommande le procédé suivant :

On dissout 2 parties de carbonate de soude cristallisé dans 10 parties d'eau, et l'on ajoute 1 partie d'alcool. On chauffe ensuite la liqueur à 60° ou 80°, et l'on y projette par petites portions successives 1 partie d'iode. A la fin de l'opération, l'iodoforme se dépose au fond de la liqueur chaude; on filtre pour séparer ce dépôt; on introduit deux nouvelles parties de carbonate de soude dans l'eau-mère, que l'on maintient à 60° ou 80°, et l'on y ajoute une nouvelle partie d'alcool. On fait ensuite passer un courant rapide de chlore à

et non l'alcool dans l'acide sulfurique. Il se produit dans cette réaction de l'acide sulfovinique et de l'eau.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alcool. Acide sulfurique. Acide sulfovinique. Eau.

Si l'on ajoute de l'eau au mélange, et qu'on le sature ensuite par du carbonate de barium, il se forme du sulfate barytique qui se précipite, tandis que du sulfovinate du même métal reste en dissolution. On filtre, et la liqueur filtrée, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer ce sel en beaux cristaux.

Si, au contraire, on chauffe le mélange d'acide sulfurique et d'alcool, il se forme de l'éther qui distille, si la proportion d'acide sulfurique n'est pas trop considérable, et de l'éthylène dans le cas contraire (*voy.* Éthers proprement dits, p. 88).

Les hydracides dirigés à l'état gazeux à travers l'alcool transforment ce corps en chlorure, bromure, iodure et fluorure d'éthyle :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alcool. Acide chlorhydrique. Chlorure d'éthyle. Eau.

Les oxacides minéraux ou organiques s'unissent aussi à l'alcool en éliminant de l'eau et donnent naissance à des éthers composés. Lorsqu'ils sont énergiques, l'action a lieu à froid, comme avec l'acide sulfurique. Lorsqu'ils sont faibles comme l'acide acétique, il faut chauffer leur mélange avec l'alcool à 200° dans des tubes scellés à la lampe ou soumettre ce mélange à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique (*voy.* Éthers composés, p. 86).

Le nitrate mercurique n'attaque pas l'alcool, mais lorsqu'on dissout du mercure dans l'acide azotique en présence de l'alcool, il se forme un produit fulminant, le fulminate de mercure, qui sert à la fabrication des capsules.

L'acide chromique oxyde assez énergiquement l'alcool pour que le liquide s'enflamme.

Au contact du noir de platine, l'alcool se transforme en acide acétique :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alcool. Oxygène. Acide acétique. Eau.

Il donne de l'acétate de potasse et un dégagement d'hydrogène,

lorsqu'on fait passer ses vapeurs sur de la chaux potassée, fortement chauffée :

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ \overline{H^2} \\ OH \end{matrix}\right. + \begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ \overline{O''} \\ OK \end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}\right)$$

Alcool. Potasse. Acétate de potasse. Hydrogène.

Chauffé avec un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse ou de dichromate de potasse, il donne de l'aldéhyde :

$$2\left(\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ \overline{H^2} \\ OH \end{matrix}\right.\right) + \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ \overline{O} \\ H \end{matrix}\right.\right) + 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}O\right)$$

Alcool. Oxygène. Aldéhyde. Eau.

Le chlore attaque fortement l'alcool lorsque ce liquide est parfaitement anhydre : il se forme de l'acide chlorhydrique et du chloral.

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\Big\}O + 4\left(\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\Big\}\right) = 5\left(\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\Big\}\right) + C^2HCl^3O$$

Alcool. Chlore. Acide chlorhydrique. Chloral.

Plusieurs sels neutres comme l'iodure de mercure, le chlorure d'ammonium et autres, éthérifient l'alcool lorsqu'on les chauffe entre 200° et 300° avec ce liquide dans des tubes scellés à la lampe. Dans le cas du chlorure ammonique, il se forme, outre l'éther, des chlorures, d'éthyl-ammonium de diéthyl-ammonium et de triéthyl-ammonium.

Alcoométrie. Les liquides spiritueux, eaux-de-vie, liqueurs, vins, esprits, sont généralement évalués d'après la quantité d'alcool pur qu'ils renferment. On donne le nom d'alcoométrie à l'ensemble des opérations qui sont nécessaires pour déterminer leur richesse en alcool.

Le procédé alcoométrique le plus usité est fondé sur les différences de densité de l'alcool suivant qu'il est pur ou mêlé d'eau, et selon les proportions dans lesquelles on fait le mélange. Gay-Lussac a construit un aréomètre, dont la graduation est telle que plongé dans un tel mélange, il indique immédiatement sa teneur en alcool. Toutefois, comme les indications de cet instrument varient avec la température, et qu'il a été gradué pour la température de 15°, il faut, lorsqu'on opère à une température plus haute ou plus basse, faire subir une correction aux indications qu'il fournit. On y parvient à l'aide d'une table de correction calculée par Gay-Lussac. On peut du reste calculer soi-même cette correction, à défaut de table, à l'aide de la for-

mule $x = c \pm 0,4t$, dans laquelle x exprime la richesse en alcool du liquide, c le degré observé à l'aréomètre de Gay-Lussac et t, le nombre de degrés qui sépare de 15° la température observée ; on retranche le second membre du premier, quand la température est supérieure à 15°, on l'y ajoute dans le cas contraire.

Si le liquide dont on veut déterminer la richesse en alcool ne contient pas exclusivement de l'alcool et de l'eau ; si par exemple, il tient en dissolution des matières solides qui puissent influer sur sa densité, le procédé précédent cesse d'être directement applicable. Pour pouvoir l'employer, il faut commencer par soumettre le liquide

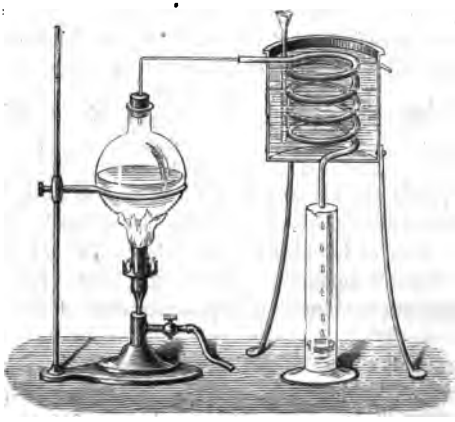


Fig. 49.

à une distillation, afin d'éliminer les substances étrangères. On recueille généralement le quart du liquide à la distillation, et l'on additionne la partie distillée d'une quantité d'eau pure capable de ramener son volume à celui de la liqueur primitive. On opère alors avec l'alcoomètre comme nous venons de le dire. On pourrait aussi ne pas additionner le liquide distillé d'eau, et en prendre immédiatement le degré, mais alors pour rapporter le degré observé à celui de la liqueur que l'on examine, il faudrait le diviser par 4, si l'on a recueilli exactement le quart ; par 3, si l'on a recueilli le tiers, etc.

Dans le commerce, on vend un appareil formé d'un petit ballon fermé par un bouchon de caoutchouc, auquel est adapté un tube

qui relie le ballon à un petit réfrigérant en forme de serpentin. Ce ballon est maintenu à l'aide d'un support *ad hoc*, et chauffé au moyen d'une lampe à gaz ou à alcool. Cet appareil est extrêmement commode pour les personnes qui ont souvent des détermination alcoométriques à faire, il est représenté *figure* 49.

Appendice à l'alcool éthylique.

Oxyde d'éthyle (éther). $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$. — *Préparation*. Pour obtenir l'éther proprement dit de l'alcool ordinaire, on remplit à moitié une

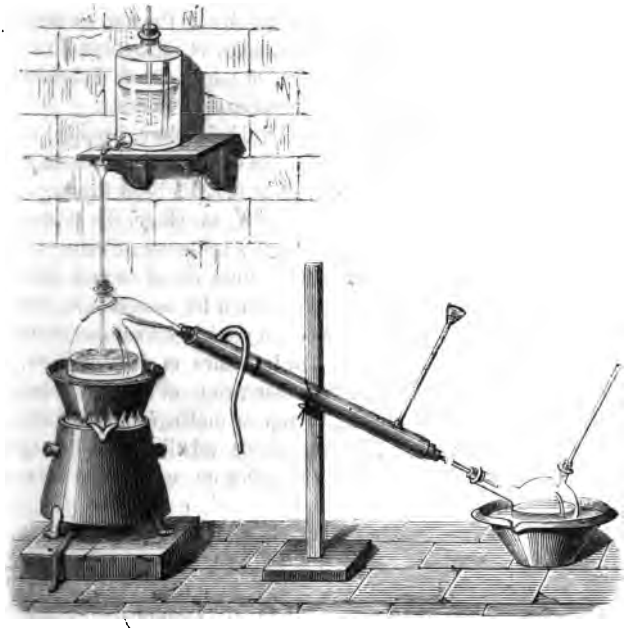


Fig. 50.

cornue tubulée d'un mélange de 5 parties d'alcool de 90 centièmes et de 9 parties d'acide sulfurique concentré. Le col de cette cornue est mis en communication avec un appareil propre à condenser les vapeurs et bien refroidi, tandis que sa tubulure supérieure communique, par le moyen d'un tube à robinet, avec la tubulure intérieure d'un grand vase plein d'alcool (*fig.* 50); la cornue étant chauffée dans un

bain de sable, de l'éther commence à distiller. On fait alors arriver dans le mélange chaud une quantité d'alcool approximativement égale à celle qui distille à l'état d'éther; l'opération peut être continuée ainsi jusqu'à ce que, par suite des réactions secondaires, le liquide de la cornue ait perdu ses propriétés éthérifiantes, ce qui exige un temps fort long.

Nous avons déjà vu, en nous occupant des éthers en général, la théorie de cette réaction.

L'éther obtenu comme nous venons de le dire n'est point encore pur, il est mêlé d'eau et d'alcool, on le purifie en l'agitant plusieurs fois avec l'eau qui le dissout peu, et qui s'empare de l'alcool. On dessèche ensuite l'éther sur du chlorure de calcium, et finalement on le distille. Pour l'avoir tout à fait anhydre, le mieux est de l'abandonner pendant assez longtemps sur des morceaux de sodium.

Propriétés. — L'éther pur est un liquide incolore, limpide, extrêmement mobile, d'une saveur brûlante d'abord, fraîche ensuite et d'une odeur agréable. Sa densité est de 0,723 à l'état liquide, et de 2,586 à l'état de vapeur. Il est très-réfringent, bout à 35°,6, et se solidifie à 31° au-dessous de 0° en lamelles brillantes. L'éther se mélange à l'alcool en toutes proportions, mais ne se dissout que dans 9 fois son volume d'eau; il dissout très-bien les essences, les résines, les hydrocarbures, les corps gras et en général les substances fortement carbonées. Il dissout un peu le soufre et le phosphore, et parmi les sels minéraux, le chlorure mercurique et l'azotate uranique.

L'éther est très-inflammable, sa vapeur mélangée à l'air forme un mélange détonant; aussi, vu sa grande volatilité, est-il toujours dangereux de le transvaser dans une pièce où se trouvent des corps en combustion.

L'acide sulfurique dissout l'éther en s'échauffant et transforme ce corps en acide éthyl-sulfurique :

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{2\left(SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Éther.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide éthylsulfurique (sulfovinique).}}{2\left(SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Nous ne nous arrêterons pas sur les autres propriétés chimiques de l'éther, qui ont été suffisamment développées au sujet des éthers proprement dits des alcools primaires monoatomiques en général (p. 88).

L'éther jouit comme le chloroforme de propriétés anesthésiques, c'est même de lui que l'on se servait dans le principe. Mais comme, vu sa grande volatilité, il est plus difficile à administrer et comme, en

outre, il exige un temps plus long que le chloroforme pour amener l'anesthésie, il a été définitivement abandonné depuis la découverte de ce dernier corps. On l'administre à l'intérieur comme antispasmodique, soit mélangé à l'eau, soit en petites capsules gélatineuses.

Alcool amylique $\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O$. — *Préparation.* Lorsque dans la fabrication de l'alcool ordinaire, on a extrait des liqueurs fermentées la totalité ou tout au moins la majeure partie de l'alcool qu'elles contiennent, on a un résidu qui bout à une température plus élevée, et qui renferme les alcools propylique, butylique et amylique. Ce dernier est de beaucoup le plus abondant des trois. En soumettant ce résidu à la distillation fractionnée, et en recueillant ce qui passe de 128° à 132°, on obtient l'alcool amylique pur.

Propriétés. L'hydrate d'amyle est un liquide huileux, incolore, très-fluide, d'une odeur *sui generis* d'une saveur âcre et brûlante. Ses vapeurs produisent un serrement de poitrine suivi de toux, lorsqu'on les respire. Sa densité est de 0,8111, et sa densité de vapeur de 3,147; il tache le papier, mais la tache ne persiste pas; il ne se dissout pas sensiblement dans l'eau au-dessus de laquelle il vient surnager à la manière de l'huile, il se dissout au contraire avec facilité dans l'alcool, l'éther et les diverses essences; il se prend en lames cristallines lorsqu'on le refroidit à — 22°.

L'alcool amylique exerce généralement une action sur la lumière polarisée, il y a cependant une variété inactive de cet alcool. Telle est celle que l'on prépare artificiellement par les divers procédés généraux que nous avons développés ailleurs L'alcool amylique actif est, comme l'a découvert M. Pasteur, tantôt dextrogyre et tantôt lévogyre. Celui que l'on extrait des liqueurs fermentées est un mélange de ces deux variétés. C'est pourquoi au lieu de présenter un point d'ébullition constant, il passe entre 128° et 132°, ces deux variétés ayant des points d'ébullition différents quoique fort rapprochés.

Les vapeurs d'alcool amylique dirigées à travers un tube chauffé au rouge donnent de l'éthylène, du propylène, du butylène et de l'amylène.

L'alcool amylique brûle facilement avec une flamme bleue. En présence du noir de platine, il se convertit en acide valérique. Chauffé avec un mélange d'acide sulfurique et de dichromate de potasse, il fournit de l'aldéhyde valérique.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Hydrate d'amyle. Oxygène. Eau. Acide valérique.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C^5\left\}\begin{matrix}H^{10}\\O\end{matrix}\right.$$

Hydrate d'amyle. Oxygène. Eau. Aldéhyde valérique.

L'acide sulfurique concentré dissout facilement l'alcool amylique en dégageant de la chaleur; si l'on ajoute de l'eau au mélange et qu'on sature par du carbonate de barium, du sulfate barytique se précipite, et il reste en dissolution du sulfamylate de barium, qui cristallise par l'évaporation de la liqueur :

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O + SO^{2''}\left\}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = SO^{2''}\left\}\begin{matrix}OH\\OC^5H^{11}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alcool amylique. Acide sulfurique. Acide amylsulfurique. Eau.

C'est en soumettant ce sel à des cristallisations répétées que M. Pasteur a pu séparer celui qui provient de l'alcool dextrogyre de celui qui provient de l'alcool lévogyre, et par suite obtenir les deux variétés du même alcool à l'état de liberté. Il suffit, en effet, de précipiter le sulfamylate de barium par l'acide sulfurique pour mettre l'acide amylsulfurique en liberté, et ce dernier distillé avec l'eau fournit l'alcool amylique :

$$SO^{2''}\left\}\begin{matrix}OH\\OC^5H^{11}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = SO^{2''}\left\}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acide amyl-sulfurique. Eau. Acide sulfurique. Hydrate d'amyle.

Lorsqu'on distille la solution de l'hydrate d'amyle dans l'acide sulfurique concentré, on obtient, de l'oxyde d'amyle, de l'amylène et des hydrocarbures divers.

On obtient également de l'amylène mêlé d'hydrure d'amyle, et des homologues supérieurs de ces deux corps, en distillant une solution de chlorure de zinc dans l'alcool amylique.

Sous l'influence des oxacides et des hydracides, l'alcool amylique s'éthérifie à la manière des autres alcools :

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^5H^{11}Cl$$

Alcool amylique. Acide chlorhydrique. Eau. Chlorure d'amyle.

Chauffé avec de la chaux potassée à 220°, l'hydrate d'amyle se convertit en valérate de potasse en dégageant de l'hydrogène.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}\theta + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\theta = \left.\begin{matrix}C^5H^9\theta\\K\end{matrix}\right\}\theta + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

Hydrate d'amyle. — Potasse. — Valérate de potasse. — Hydrogène.

Le sodium et le potassium se dissolvent dans l'alcool amylique en donnant des amylates métalliques et un dégagement d'hydrogène.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}\theta\right) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\K\end{matrix}\right\}\theta\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Alcool amylique. — Potassium. — Amylate de potassium. — Hydrogène.

Ce corps traité par l'iodure d'amyle fournit de l'oxyde d'amyle et de l'iodure de potassium.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\K\end{matrix}\right\}\theta + \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}\theta + \left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}$$

Amylate de potassium. — Iodure d'amyle. — Oxyde d'amyle. — Iodure de potassium.

Le chlore agit sur l'hydrate d'amyle comme sur tous les autres alcools, c'est-à-dire qu'il lui enlève deux atomes d'hydrogène et donne des produits de substitution dérivés de l'alcool ainsi déshydrogéné.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}\theta + 3\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + C^5H^8Cl^2\theta$$

Alcool amylique. — Chlore. — Acide chlorhydrique. — Chloramylal.

ALCOOLS MONOATOMIQUES SECONDAIRES.

On ne connaît encore qu'un alcool de cette espèce, c'est l'alcool isopropylique que M. Friedel a obtenu en soumettant l'acétone ordinaire à l'action de l'hydrogène naissant.

$$C\left\{\begin{matrix}CH^3\\\theta''\\CH^3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C\left\{\begin{matrix}CH^3\\H\\\theta H\\CH^3\end{matrix}\right.$$

Acétone. — Hydrogène. — Alcool isopropylique.

La propriété caractéristique des alcools secondaires est de donner, lorsqu'on les oxyde, une acétone incapable de se transformer ulté-

rieurement en un acide, au lieu d'une aldéhyde qui jouisse de cette propriété. Ainsi, tandis que l'alcool propylique se convertirait, par l'oxydation, d'abord en aldéhyde propionique, puis en acide propionique. L'alcool isopropylique fournit seulement de l'acétone.

$$2\left(\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{OH}\\ \mathrm{CH^3}\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right) + 2\left(\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{O''}\\ \mathrm{CH^3}\end{matrix}\right.\right)$$

Alcool isopropylique. Oxygène. Eau. Acétone.

Cette propriété s'explique. La transformation d'un alcool en acide provient de la substitution de $\mathrm{O''}$ à $\mathrm{H^2}$, dans le voisinage du groupe OH.

$$\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H^3}\\ \mathrm{H^2}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right. \qquad \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H^3}\\ \mathrm{O''}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.$$

Alcool éthylique. Acide acétique.

Or, dans les alcools secondaires, une telle substitution est impossible, attendu que dans le voisinage de l'oxhydryle, il y a un seul atome d'hydrogène, l'autre étant remplacé par du méthyle.

Sous l'influence du brome, l'alcool isopropylique se comporte comme les vrais alcools. Tandis que ceux-ci perdent $\mathrm{H^2}$ sous cette influence, et se convertissent en aldéhyde que le brome transforme ensuite en un produit de substitution; celui-là perd également $\mathrm{H^2}$, et se convertit en acétone, laquelle, par une action ultérieure du brome, donne de l'acétone tri et tétrabromée. De l'acide bromhydrique devenu libre dans cette réaction, réagit toujours sur l'alcool isopropylique encore indécomposé et donne du bromure d'isopropyle.

Il est probable que toutes les acétones traitées par l'hydrogène naissant, fourniront des alcools secondaires.

ALCOOLS MONOATOMIQUES TERTIAIRES.

Tous ces alcools ont été obtenus par M. Boutlerow, ils sont actuellement au nombre de 4, dont deux isomères entre eux. Ce sont :

L'alcool méthylique triméthylé, ou suivant l'expression de MM. Kolbe et Boutlerow, le triméthyl-carbinol. . . $\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right. = \mathrm{C^4H^{10}O}$

Le méthyl-diéthyl-carbinol. . . . . $\left.\begin{matrix} \text{Le méthyl-diéthyl-carbinol. . . . . } \mathrm{C}\left\{\begin{matrix} \mathrm{CH^3} \\ \mathrm{C^2H^5} \\ \mathrm{C^2H^5} \\ \mathrm{OH} \end{matrix}\right. \\ \text{Le propyl-diméthyl-carbinol. . . . . } \mathrm{C}\left\{\begin{matrix} \mathrm{C^3H^7} \\ \mathrm{C\,H^3} \\ \mathrm{C\,H^3} \\ \mathrm{OH} \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} = \mathrm{C^6H^{14}O}$

Et le propyl-diéthyl-carbinol. . . . . $\mathrm{C}\left\{\begin{matrix} \mathrm{C^3H^7} \\ \mathrm{C^2H^5} \\ \mathrm{C^2H^5} \\ \mathrm{OH} \end{matrix}\right. = \mathrm{C^8H^{18}O}$

Le premier de ces corps fut obtenu par M. Boutlerow, qui le prépara en faisant agir du zinc-méthyle sur le chlorure de carbonyle ou sur le chlorure d'acétyle, et en soumettant le produit obtenu à l'action de l'eau.

Dans le cas de l'oxychlorure de carbone, il faut admettre que la réaction s'accomplit en deux phases : dans la première, un atome de chlore est remplacé par du méthyle, et il se produit du chlorure d'acétyle; dans la deuxième, deux atomes de méthyle se substituent à l'oxygène du chlorure d'acétyle et donnent naissance à du chlorure de méthyle triméthylé. Ce chlorure traité par l'eau échange son chlore contre OH et se transforme ainsi en triméthyl-carbinol :

1° $$\underset{\text{Chlorure de carbonyle.}}{2\left(\mathrm{C}\left\{\begin{matrix} \mathrm{Cl} \\ \mathrm{O''} \\ \mathrm{Cl} \end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Zinc-méthyle.}}{\left.\begin{matrix} \mathrm{CH^{3''}} \\ \mathrm{CH^{3''}} \end{matrix}\right\}\mathrm{Zn''}} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{\left.\begin{matrix} \mathrm{Cl} \\ \mathrm{Cl} \end{matrix}\right\}\mathrm{Zn''}} = \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{2\left(\mathrm{C}\left\{\begin{matrix} \mathrm{CH^3} \\ \mathrm{O''} \\ \mathrm{Cl} \end{matrix}\right.\right)}$$

2° $$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{\mathrm{C}\left\{\begin{matrix} \mathrm{CH^3} \\ \mathrm{O''} \\ \mathrm{Cl} \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Zinc-méthyle}}{\left.\begin{matrix} \mathrm{CH^3} \\ \mathrm{CH^3} \end{matrix}\right\}\mathrm{Zn''}} = \underset{\text{Oxyde de zinc.}}{\mathrm{ZnO}} + \underset{\text{Chlorure de méthyle triméthylé.}}{\mathrm{C}\left\{\begin{matrix} \mathrm{CH^3} \\ \mathrm{CH^3} \\ \mathrm{CH^3} \\ \mathrm{Cl} \end{matrix}\right.}$$

3° $$\underset{\text{Chlorure de méthyle triméthyle.}}{\mathrm{C}\left\{\begin{matrix} \mathrm{CH^3} \\ \mathrm{CH^3} \\ \mathrm{CH^3} \\ \mathrm{Cl} \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix} \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\}\mathrm{O}} = \underset{\text{Triméthyl-carbinol.}}{\mathrm{C}\left\{\begin{matrix} \mathrm{CH^3} \\ \mathrm{CH^3} \\ \mathrm{CH^3} \\ \mathrm{OH} \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix} \mathrm{H} \\ \mathrm{Cl} \end{matrix}\right\}}$$

Les trois autres alcools tertiaires ont été préparés : le méthyl-diéthyl-carbinol, en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur le zinc éthyle, et saponifiant par l'eau le chlorure obtenu :

$$\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{O''}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right\}\mathrm{Zn''} = \mathrm{ZnO} + \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$$

Chlorure d'acétyle. — Zinc-éthyle. — Oxyde de zinc. — Éther chlorhydrique du méthyl-diéthyl-carbinol.

Le propyl-diméthyl-carbinol, en traitant le chlorure de butyryle par le zinc méthyle, et saponifiant le produit de la réaction par l'eau :

$$\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^3H^7}\\ \mathrm{O''}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\end{matrix}\right\}\mathrm{Zn''} = \mathrm{ZnO} + \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^3H^7}\\ \mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$$

Chlorure de butyryle. — Zinc méthyle. — Oxyde de zinc. — Éther chlorhydrique du propyl-diméthyl-carbinol.

Enfin, le propyl-diéthyl-carbinol par une réaction analogue à la précédente, en substituant le zinc-éthyle au zinc-méthyle.

Propriétés. Les propriétés des alcools monoatomiques tertiaires ont été jusqu'ici peu étudiées. On sait seulement que l'action exercée sur eux par les agents oxydants les distingue nettement des alcools primaires et secondaires.

Les alcools primaires donnent, en s'oxydant, une aldéhyde et un acide, les alcools secondaires fournissent dans ces conditions une acétone. Tous ces produits dérivés renferment autant d'atomes de carbone que l'alcool générateur. Les alcools tertiaires au contraire se scindent à l'oxydation et produisent des corps dont la molécule contient moins de carbone que celle de l'alcool générateur. Ainsi, le triméthyl-carbinol se transforme, sous l'influence des agents d'oxydation, en un mélange d'acides formique et propionique.

$$\underset{\text{Triméthyl-carbinol.}}{\mathrm{2C^4H^{10}O}} + \underset{\text{Oxygène.}}{\mathrm{4O^2}} = \underset{\text{Acide formique.}}{\mathrm{2CH^2O^2}} + \underset{\text{Acide propionique.}}{\mathrm{2C^3H^6O^2}} + \underset{\text{Eau.}}{\mathrm{2H^2O}}$$

ALCOOLS DIATOMIQUES OU GLYCOLS

Les glycols ou alcools diatomiques dérivent des hydrocarbures par la substitution de deux oxhydryles à deux atomes d'hydrogène :

$$\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H^3}\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right. \qquad \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H^2}\\ \mathrm{C}\\ \mathrm{H^2}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.$$

Hydrure d'éthyle. — Éthyl-glycol.

Préparation. On peut obtenir les glycols par quatre procédés :

Premier procédé. On fait agir le brome sur un radical organique non oxygéné, susceptible de fournir un bibromure ; on traite ensuite ce bibromure par l'acétate de potasse en solution alcoolique ou par l'acétate d'argent ; il se forme un bromure métallique, et chaque atome de brome est remplacé par le résidu $C^2H^3O^2$ des acétates. Le corps ainsi formé est un éther composé qui, saponifié par une base, fournit un glycol :

1° $$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^{4''}} + \underset{\text{Brome.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^4Br^2}$$

2° $$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^4Br^2} + \underset{\text{Acétate d'argent.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Glycol diacétique.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.}$$

3° $$\underset{\text{Glycol diacétique.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acétate potassique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

Bien que les bromures qui servent à la préparation des glycols, et que l'on obtient par synthèse directe, soient isomères, et non point identiques avec les produits de substitution bibromés que fournissent les hydrocarbures saturés, on peut, dans certains cas particuliers, substituer ces bromures les uns aux autres : M. Caventou a obtenu le glycol ordinaire en employant le bromure d'éthyle bromé (hydrure d'éthyle bibromé) au lieu du bromure d'éthylène.

Deuxième procédé. On substitue de l'hydrogène au chlore dans les monochlorhydrines des alcools triatomiques. Cette substitution se produit sous l'influence de l'hydrogène naissant :

$$\underset{\text{Monochlorhydrine de la glycérine.}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Propyl-glycol.}}{C^3H^{6''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

Troisième procédé. On chauffe un radical hydrocarboné diatomique avec de l'acide hypochloreux. Une combinaison directe s'opère et l'on obtient un éther monochlorhydrique, lequel, soumis à l'action de l'acétate d'argent, fournit un éther monoacétique. Ce dernier, saponifié par la potasse, donne un glycol :

1° $$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^{4''}} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Monochlorhydrine du glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.}$$

$$2^\circ \quad \underset{\text{Monochlorhydrine du glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acétate d'argent.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Chlorure d'argent.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Glycol monoacétique.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.}$$

$$3^\circ \quad \underset{\text{Glycol monoacétique.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

Propriétés. On retrouve dans les glycols à peu près toutes les propriétés qui se rencontrent dans les alcools monoatomiques. Seulement toutes les réactions que les alcools monoatomiques peuvent subir une fois, les alcools diatomiques les peuvent subir deux fois.

1° *Action des oxydants.* Les glycols peuvent perdre 2 ou 4 atomes d'hydrogène et donner ainsi naissance à deux aldéhydes différentes. Ils peuvent aussi échanger 2 ou 4 atomes d'hydrogène contre 1 ou 2 atomes d'oxygène et produire deux acides :

$$\underset{\text{Glycol.}}{2(C^2H^6O^2)} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde du premier degré.}}{2C^2H^4O^2}$$

$$\underset{\text{Glycol.}}{C^2H^6O^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde du deuxième degré.}}{C^2H^2O^2}$$

$$\underset{\text{Glycol.}}{C^2H^6O^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide du premier degré.}}{C^2H^4O^3}$$

$$\underset{\text{Glycol.}}{C^2H^6O^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^4} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Acide du deuxième degré.}}{C^2H^2O^4}$$

On connaît jusqu'à ce jour très-peu d'aldéhydes dérivées des glycols, mais il est fort probable qu'on parviendra un jour à les préparer.

2° *Action des déshydratants.* Les déshydratants ne réduisent pas les glycols en hydrocarbures, ils se bornent à lui soustraire une molécule d'eau. Le produit de déshydratation formé, au lieu d'être le vrai anhydride du glycol, n'en est qu'un isomère.

3° *Action des métaux alcalins.* Les métaux alcalins agissent sur les glycols comme sur les alcools monoatomiques, c'est-à-dire déplacent l'hydrogène typique de ces corps et s'y substituent. On peut obtenir deux produits de substitution, celui qui renferme un atome de métal alcalin et celui qui en renferme deux. En traitant ces dérivés métalliques par l'éther iodhydrique d'un alcool monoatomique, on obtient les éthers alcooliques des glycols :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Glycol dipotassé. — Iodure d'éthyle. — Iodure de potassium. — Diéthyline du glycol.

4° *Point d'ébullition des glycols.* Les glycols offrent ce caractère singulier, que leur point d'ébullition s'abaisse à mesure que la complication moléculaire augmente. Cette anomalie finit, du reste, avec l'amyl-glycol. Après lui le point d'ébullition s'élève avec la complication de la molécule comme à l'ordinaire.

5° *Action des acides.* Les acides oxygénés, chauffés en vase clos avec les glycols, donnent lieu à une double décomposition tout à fait semblable à celle qui a lieu avec les alcools monoatomiques. Seulement, ici, selon la quantité d'acide employée, on peut substituer un seul radical acide à un seul atome d'hydrogène, on obtient alors un éther monoacide; ou deux radicaux acides à deux atomes d'hydrogène, on a alors un éther biacide ou éther neutre. Dans un éther biacide, les deux radicaux substitués à l'hydrogène peuvent appartenir à un seul acide ou à deux acides différents :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Glycol. — Acide acétique. — Monoacétine du glycol. — Eau.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^3O\\C^4H^7O\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Monoacétine du glycol. — Acide butyrique. — Butyro-acétine du glycol. — Eau.

Les hydracides se comportent comme les oxacides, c'est-à-dire se combinent aux glycols en éliminant de l'eau, de manière à ce qu'un groupe HO du glycol soit remplacé par le radical de l'hydracide. Toutefois leur action ne va pas au delà. L'éther de première substitution une fois obtenu, il n'est plus possible, quelque prolongé que soit le temps pendant lequel on opère, de donner lieu à la formation d'un éther biacide :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = C^2H^{4''}\left\}\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Glycol. — Acide Chlorhydrique. — Chlorhydrine. — Eau.

L'éther biacide qui résulterait de la substitution d'un atome d'un métalloïde halogène au résidu HO que renferme encore l'éther monoacide peut cependant être obtenu. On le prépare en traitant le

glycol ou ses éthers simples monoacides par les chlorures, bromures ou iodures de phosphore :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2PCl^5 = 2PCl^3O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\Cl^2\end{matrix}\right\}$$

Glycol. — Perchlorure de phosphore. — Oxychlorure de phosphore. — Acide chlorhydrique. — Dichlorhydrine.

Les éthers obtenus ainsi sont identiques avec les chlorures, bromures ou iodures préparés directement à l'aide d'un radical diatomique, et du chlore, du brome ou de l'iode.

6° *Action des bases sur les éthers des glycols.* Les éthers composés des glycols, qu'ils soient monoacides ou biacides, sont saponifiés par les bases à la manière des éthers des alcools monoatomiques. Il n'en est plus de même avec les éthers simples. Ces derniers, soumis à l'action des bases puissantes, perdent un atome d'acide chlorhydrique. Si l'on opère sur l'éther monoacide, il se produit l'anhydride du glycol :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\OH\end{matrix}\right\}Cl + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^2H^{4''}O$$

Monochlorhydrine. — Potasse. — Chlorure de potassium. — Eau. — Oxyde d'éthylène.

7° *Propriétés des anhydrides.* — Les anhydrides qui prennent naissance dans la réaction précédente ont des propriétés remarquables.

α. Ils peuvent s'unir à l'eau et reconstituer le glycol :

$$C^2H^4O + H^2O = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Oxyde d'éthylène. — Eau. — Glycol.

β. Ils peuvent se combiner directement à l'ammoniaque en formant des produits que nous étudierons plus loin en détail (*voy.* AMMONIAQUES COMPOSÉES dérivées des alcools diatomiques).

γ. Ils peuvent faire la double décomposition avec les sels métalliques dissous dans l'eau, à la manière des bases puissantes, en mettant un hydrate du métal en liberté et en donnant un éther du glycol :

$$2C^2H^4O + \left.\begin{matrix}Mg''\\Cl^2\end{matrix}\right\} + 2H^2O = \left.\begin{matrix}Mg\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H\\Cl\end{matrix}\right\}O\right)$$

Oxyde d'éthylène. — Chlorure de magnésium. — Eau. — Hydrate de magnésium. — Monochlorhydrine.

δ. Ils se combinent aux acides hydratés et aux acides anhydres. Dans le premier cas, il se produit un éther monoacide et dans le second un éther biacide :

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Acide acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Glycol monoacétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2}$$

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Anhydride acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Glycol diacétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

ε. Ils peuvent également se combiner à l'hydrogène naissant et donner l'alcool monoatomique de la même série :

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

Le passage du glycol à l'alcool de la même série peut d'ailleurs se faire au moyen de le chlorhydrine. Ce composé échange, directement son chlore contre de l'hydrogène et fournit de l'alcool (*voy.* PRÉPARATION DES ALCOOLS).

ζ. Enfin les anhydrides des glycols s'unissent directement à deux atomes de brome en doublant leur molécule. Le produit qui se forme est cristallisé. Agité avec du mercure, il lui cède son brome, et il reste l'anhydride primitif doublé :

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{2C^2H^4O} + \underset{\text{Brome.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Bromure d'oxyde d'éthylène.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^4O\\C^2H^4O\end{matrix}\right\}Br^2}$$

$$\underset{\text{Bromure d'oxyde d'éthylène.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^4O\\C^2H^4O\end{matrix}\right\}Br^2} + \underset{\text{Mercure.}}{Hg''} = \underset{\text{Bibromure de mercure.}}{Hg''\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Dioxy-éthylène.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^4O\\C^2H^4O\end{matrix}\right\}}$$

Toutefois, ces diverses propriétés n'ont été observées que sur l'anhydride du glycol ordinaire. Les anhydrides des autres glycols sont connus, mais peu étudiés. Il paraît qu'ils deviennent moins aptes à entrer en combinaison à mesure que leur molécule se complique. Ainsi, suivant M. Baüer, l'oxyde d'amylène ne s'unirait pas à l'eau pour reconstituer l'amyl-glycol.

Glycols condensés.—Nous avons vu en chimie minérale que les composés oxygénés qui renferment plusieurs atomes d'hydrogène typique peuvent s'unir à eux-mêmes, en éliminant H^2O à chaque addition d'une molécule du corps polyatomique.

Ce fait, dont nous avons montré des exemples en nous occupant des acides sulfurique et phosphorique, a été d'abord découvert dans

les glycols, où il se présente avec toute la netteté désirable. Les glycols condensés représentent des glycols simples auxquels se seraient ajoutées des molécules d'anhydrides de glycols.

Pour comprendre leur formation, on doit admettre que deux molécules d'un alcool diatomique perdent l'une H, et l'autre ΘH pour former de l'eau; il en résulte deux résidus monoatomiques qui se réunissent pour former un glycol condensé. L'oxygène du résidu d'eau qui a perdu son hydrogène sert de lien entre les deux molécules hydrocarbonées. Comme chaque condensation s'accompagne de l'élimination de $H^2Θ$, les glycols condensés renferment tous deux oxhydryles comme les glycols simples.

On connaît aujourd'hui cinq produits de condensation dérivés du glycol ordinaire, dont nous donnons ci-dessous les formules rationnelles :

$$C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}ΘH\\ΘH\end{matrix}\right.$$
Glycol.

$$C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}ΘH\\Θ''\end{matrix}\right.\quad C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Θ''\\ΘH\end{matrix}\right.$$
Glycol diéthylénique

$$C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}ΘH\\Θ''\end{matrix}\right.\quad C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Θ''\\Θ''\end{matrix}\right.\quad C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Θ''\\ΘH\end{matrix}\right.$$
Glycol triéthylénique.

$$C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}ΘH\\Θ''\end{matrix}\right.\quad C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Θ''\\Θ''\end{matrix}\right.\quad C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Θ''\\ΘH\end{matrix}\right.$$
Glycol tétréthylénique.

$$C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}ΘH\\Θ''\end{matrix}\right.\quad C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Θ''\\Θ''\end{matrix}\right.\quad C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Θ''\\Θ''\end{matrix}\right.\quad C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Θ''\\ΘH\end{matrix}\right.$$
Glycol Pentéthylénique.

$$C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}ΘH\\Θ''\end{matrix}\right.\quad C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Θ''\\Θ''\end{matrix}\right.\quad C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Θ''\\Θ''\end{matrix}\right.\quad C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Θ''\\Θ''\end{matrix}\right.\quad C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Θ''\\ΘH\end{matrix}\right.$$
Glycol hexéthylénique.

Préparation des glycols condensés. Trois procédés ont été mis en œuvre pour obtenir ces composés.

Premier procédé. On chauffe dans des tubes scellés à la lampe un éther simple d'un glycol avec ce glycol lui-même. Si c'est l'éther biacide que l'on emploie, cet éther se transforme d'abord au contact du glycol en éther monoacide :

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}ΘH\\ΘH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Monobromhydrine.}}{2\left(C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Br\\ΘH\end{matrix}\right.\right)}$$

L'éther monoacide formé fait ensuite la double décomposition avec le glycol restant; il se produit un alcool condensé et de l'acide bromhydrique :

$$\underset{\text{Monobromhydrine.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Br\\ \Theta H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Glycol diéthylénique.}}{\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\\ \Theta H\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\end{matrix}} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\ Br\end{matrix}\right\}}$$

L'acide bromhydrique réagit sur une autre portion de glycol et reconstitue de la bromhydrine, laquelle, au contact de l'alcool condensé déjà formé, produit un alcool de condensation supérieure :

$$\underset{\text{Glycol diéthylénique.}}{\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\\ \Theta H\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\end{matrix}} + \underset{\text{Monobromhydrine.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Br\\ \Theta H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Glycol triéthylénique.}}{\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\\ \Theta''\\ \Theta H\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\\ C^2H^{4''}\end{matrix}} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\ Br\end{matrix}\right\}}$$

Et la réaction se continue ainsi sans qu'on puisse encore assigner aucune limite à la condensation.

Deuxième procédé. On chauffe un glycol avec son anhydride pendant une quinzaine de jours. Les produits de condensation se forment alors par synthèse directe :

$$\underset{\text{Glycol.}}{\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ H^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2} + \underset{\text{Anhydride du glycol.}}{nC^2H^4\Theta} = \begin{matrix}C^2H^{4''n+1}\\ H^2\end{matrix}\Big\}\Theta^{n+2}$$

Troisième procédé. On chauffe l'oxyde d'éthylène avec un acide; il se forme d'abord un éther composé du glycol simple, mais celui-ci se combine ensuite successivement à une, deux, trois, quatre....*n* molécules de l'anhydride restant et produit des éthers composés des divers glycols condensés. Ces éthers, saponifiés par une base, donnent les glycols condensés dont ils renferment les éléments.

Propriétés. 1° Tous les glycols condensés possèdent le même nombre d'atomes d'hydrogène typique que l'alcool simple dont ils dérivent, c'est-à-dire deux. Ils fonctionnent comme des alcools diatomiques, et donnent un anhydride et deux séries d'éthers. Le dioxyéthylène peut être envisagé comme l'anhydride du glycol diéthylénique :

$$\underset{\text{Glycol.}}{\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ H^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2} - \underset{\text{Eau.}}{H^2\Theta} = \underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4\Theta}$$

$$\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O\,H \\ O \\ O\,H \end{matrix} - H^2O = \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \end{matrix}\right\}O^2$$

Glycol diéthylénique. — Eau. — Dioxéthyylène.

2° Les glycols condensés peuvent, à la manière des glycols simples, échanger de l'hydrogène contre de l'oxygène, et donner naissance à des acides. Jusqu'ici cette propriété n'a été observée que sur le glycol diéthylénique et sur le glycol triéthylénique. Dans les deux cas, quatre atomes d'hydrogène ont été remplacés par deux d'oxygène :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} O\,H \\ O'' \\ O\,H \end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ C^2H^2O'' \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} O\,H \\ O'' \\ O\,H \end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right)$$

Alcool diéthylénique. — Oxygène. — Acide diglycolique. — Eau.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} O\,H \\ O'' \\ O'' \\ O\,H \end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ C^2H^2O'' \\ C^2H^{4''} \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} O\,H \\ O'' \\ O'' \\ O\,H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O$$

Alcool triéthylénique. — Oxygène. — Acide diglycol-éthylénique. — Eau.

Ces faits semblent démontrer que dans les glycols condensés comme dans les glycols simples la quantité maxima d'oxygène qui puisse se substituer à l'hydrogène est égale à deux atomes.

Énumération des glycols connus. On connaît jusqu'ici six glycols avec certitude. Ce sont :

Le glycol ordinaire ou éthylglycol. . . $\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2$

Le propylglycol. . . . . $\left.\begin{matrix} C^3H^{6''} \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2$

Le butylglycol. . . . . $\left.\begin{matrix} C^4H^{8''} \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2$

L'amylglycol. . . . . $\left.\begin{matrix} C^5H^{10''} \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2$

L'hexylglycol. . . . . $\left.\begin{matrix} C^6H^{12''} \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2$

Et l'octylglycol. . . . . $\left.\begin{matrix} C^8H^{16''} \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2$

On connaît en outre deux corps qui ont la composition de l'hexylglycol $\left.\begin{matrix} C^6H^{12''} \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2$. Ce sont un produit dérivé de l'allyle et un pro-

duit dérivé de l'acétone, que l'on a nommé pinakone; le premier de ces corps est un simple isomère du vrai hexylglycol; quant à la pinakone, elle est trop peu étudiée pour que l'on puisse se prononcer sur son compte avec quelque certitude.

Il existe également un corps qui répond à la formule $C^{10}H^{20}O$. Ce corps a été préparé au moyen du décylène $C^{10}H^{20}$ par un procédé identique à celui qui fournit les glycols des séries inférieures. Il y a donc lieu de penser que lorsque la molécule est assez compliquée, les glycols cessent d'être stables et qu'on ne peut plus alors obtenir que leurs anhydrides. Le corps $C^{10}H^{20}O$ peut, en effet, être considéré comme l'anhydride du décylglycol :

$$\underset{\text{Décylglycol (inconnu).}}{\left.\begin{matrix} C^{10}H^{20''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2} - \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Oxyde de décylène.}}{C^{10}H^{20}O}$$

Le glycol méthylénique $\left.\begin{matrix} CH^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$, ne peut pas exister à l'état de liberté, vu le peu de stabilité de sa molécule. Lorsqu'on traite l'iodure de méthylène CH^2I^2 par l'acétate d'argent, il se produit un éther diacétique de ce corps. Mais celui-ci ne donne point par la saponification le méthylglycol.

En faisant agir l'oxalate d'argent, au lieu de l'acétate, sur l'iodure de méthylène, on obtient un composé qui paraît être à l'oxyde de méthylène inconnu, ce que le dioxyéthylène est à l'oxyde d'éthylène. Ce composé a reçu le nom de dioxyméthylène et a pour formule $\left.\begin{matrix} CH^{2''} \\ CH^{2''} \end{matrix}\right\} O^2$.

Quant à l'iodure de méthylène qui a servi à ces expériences, il n'a pas pu être obtenu par l'action de l'iode sur le méthylène qui n'existe pas, mais il se produit dans une réaction complexe, lorsqu'on traite l'éthylate de soude par l'iode.

Acide des acides polyatomiques sur les glycols. Lorsqu'on fait agir les acides polyatomiques sur les glycols, ces corps s'unissent avec élimination d'eau, et il se produit des composés acides qui représentent des glycols condensés, dont un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés ont fait place à un ou plusieurs radicaux acides. Ces produits peuvent, à une température plus élevée, perdre encore de l'eau, et donner naissance à des anhydrides qui, dans certains cas, sont des éthers neutres des glycols :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^4H^4O^{2''}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}OH\\O''\\OH\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Glycol. — Acide succinique. — Acide succino-éthylénique. — Eau.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^4H^4O^{2''}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}OH\\O''\\OH\end{matrix} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^4H^4O^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Acide succino-éthylénique. — Eau. — Glycol succinique.

APPENDICE AUX ALCOOLS DIATOMIQUES.

Alcool anisique. Il existe dans l'anis une essence qui répond à la formule $C^{10}H^{12}O$. Cette essence paraît avoir une constitution représentée par la formule $C^6H^{4''}\left\{\begin{matrix}C^3H^5\\OCH^3\end{matrix}\right.$. Elle fournit par l'oxydation un composé dont la formule est $C^8H^8O^2$, d'après l'équation :

$$C^6H^{4''}\left\{\begin{matrix}C^3H^5\\OCH^3\end{matrix}\right. + 3\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = C^6H^{4''}\left\{\begin{matrix}COH\\OCH^3\end{matrix}\right. + C^2H^2O^4 + H^2O$$

Essence d'anis. — Oxygène. — Aldéhyde anisique. — Acide oxalique — Eau.

M. Cannizzaro, en soumettant ce produit, qui est une véritable aldéhyde, à l'action de la potasse alcoolique l'a transformé en un alcool qu'il a nommé alcool anisique, et qui répond à la formule,

$$C^8H^{10}O^2.$$

Cet alcool, bien que renfermant deux atomes d'oxygène, comme les glycols, se comporte dans les diverses réactions comme un alcool monoatomique. Mais, c'est qu'en réalité, ce composé n'est autre que l'éther monométhylique du benzylglycol inconnu :

$$C^8H^{10}O^2 = C^6H^{4''}\left\{\begin{matrix}CH^2OH\\OCH^3\end{matrix}\right..$$

Alcool anisique. — Benzylglycol monométhylique.

On s'explique très-bien ainsi que ce corps ne puisse fournir qu'une seule série d'éthers, puisqu'il ne renferme plus qu'un seul atome d'hydrogène typique.

ALCOOLS TRIATOMIQUES OU GLYCÉRINES.

Bien que, selon toutes les probabilités, à chaque alcool monoatomique corresponde un glycol et une glycérine, on ne connaît jus-

qu'ici que deux glycérines. L'une est la propylglycérine $\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$; l'autre, l'amylglycérine $\left.\begin{matrix}C^5H^{9''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$. En outre, M. Wurtz paraît avoir obtenu récemment un acétate $\left.\begin{matrix}C^6H^{11'''}\\(C^2H^3O)^3\end{matrix}\right\}O^3$, qui fournira peut-être l'hexylglycérine $\left.\begin{matrix}C^6H^{11'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$ par la saponification.

La glycérine amylique ayant été l'objet de très-peu de recherches, tout ce que nous dirons se rapportera uniquement à la propylglycérine ou glycérine ordinaire, à moins que nous n'indiquions positivement le contraire.

Les alcools triatomiques dérivent d'un hydrocarbure fondamental par la substitution de trois oxhydryles à trois atomes d'hydrogène.

Préparation. La glycérine ordinaire se produit pendant la saponification des corps gras naturels, qui n'en sont que les éthers; pour l'obtenir pure, on opère cette saponification au moyen de l'oxyde de plomb et de l'eau. Il se forme un sel de plomb insoluble, et la glycérine mise en liberté se dissout. On fait passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter des traces de plomb que la liqueur contient, on filtre et l'on évapore. La glycérine reste comme résidu, sous forme d'un liquide sirupeux. Dans l'industrie on obtient aussi la glycérine très-pure en saponifiant les corps gras par la vapeur surchauffée. Glycérine et acides gras distillent. Après refroidissement on enlève l'acide gras qui forme une couche solide à la surface du liquide distillé et l'on évapore le liquide, la glycérine reste comme résidu.

Jusqu'à ce jour, on n'a pas préparé synthétiquement la glycérine. M. Wurtz a pu, il est vrai, la reconstituer en soumettant le tribromure d'allyle $C^3H^5Br^3$ à un traitement identique à celui qui fournit le glycol au moyen du bromure d'éthylène; mais malheureusement le tribromure d'allyle dérive de la glycérine elle-même, et n'a jamais pu être préparé autrement.

Quant à la glycérine amylique, c'est par voie synthétique qu'on l'a obtenue. Le bromure d'amylène bromé, soumis à l'action de l'acétate d'argent, a donné naissance à l'éther diacétique de l'amylglycol monobromé; cet éther saponifié par la potasse a fourni l'amylglycol monobromé. Enfin, l'amylglycol monobromé, chauffé avec la potasse, s'est transformé en amylglycérine en même temps qu'il s'est formé du bromure de potassium et de l'eau :

$$1^\circ\quad \left.\begin{matrix}C^5H^9Br''\\ Br^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ Ag\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\ Br\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C^5H^9Br''\\ (C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Bromure d'amylène bromé. — Acétate d'argent. — Bromure d'argent. — Amyl-glycol bromé diacétique.

$$2^\circ\quad \left.\begin{matrix}C^5H^9Br''\\ (C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ K\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C^5H^9Br''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Amyl glycol bromé diacétique. — Hydrate de potasse. — Acétate de potasse. — Amyl-glycol monobromé.

$$3^\circ\quad \left.\begin{matrix}C^5H^9Br''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\ Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^5H^{9'''}\\ H^3\end{matrix}\right\}O^3$$

Amyl-glycol monobromé. — Hydrate de potasse. — Bromure de potassium. — Amyl-glycérine.

Propriétés. Les alcools triatomiques sont très-semblables par leurs propriétés aux alcools diatomiques. Ils en diffèrent surtout en ce que là où les glycols donnent deux dérivés, ils en donnent trois.

1° *Oxydants.* Les oxydants, en réagissant sur la glycérine, produisent plusieurs acides. L'un d'eux a été étudié, et résulte de la substitution de O à H^2 dans le radical; c'est l'acide glycérique :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\ H^3\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^3H^3O'''\\ H^3\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O$$

Glycérine — Oxygène. — Acide glycérique. — Eau.

Il est probable que l'on pourrait obtenir un acide résultant de la substitution de O^2 à H^4. L'analogie semble même indiquer qu'avec les glycérines dont le radical contient assez d'hydrogène, comme l'amyl-glycérine, je suppose, trois atomes d'oxygène devraient pouvoir se substituer à six atomes d'hydrogène.

Une substitution pareille n'est cependant possible que dans les glycérines secondaires ou tertiaires : les glycérines primaires, les seules connues, résultent de la substitution de $3OH$ à $3H$ dans un hydrocarbure. De ces trois OH les deux extrêmes ont dans leur voisinage deux atomes d'hydrogène, et celui qui se trouve au centre n'en a qu'un comme le montre la formule suivante :

$$\begin{array}{l} C\left.\begin{matrix}OH\\ H^2\end{matrix}\right. \\ | \\ C\left.\begin{matrix}OH\\ H\end{matrix}\right. \\ | \\ C\left.\begin{matrix}H^2\\ OH\end{matrix}\right. \end{array}$$

Or, comme les acides résultent de la substitution de O à H^2 dans le voisinage de l'oxhydryle, cette substitution sera possible dans les

deux atomes extrêmes, mais ne sera plus possible dans l'atome moyen, et l'on ne pourra obtenir avec la glycérine que deux acides :

$$\begin{array}{c} C\begin{cases}OH\\ O''\end{cases}\\ |\\ C\begin{cases}OH\\ H\end{cases}\\ |\\ C\begin{cases}H^2\\ OH\end{cases}\end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} C\begin{cases}OH\\ O''\end{cases}\\ |\\ C\begin{cases}OH\\ H\end{cases}\\ |\\ C\begin{cases}O''\\ OH\end{cases}\end{array}$$

Il n'en serait plus de même avec une glycérine tertiaire

$$C^4H^{10}O^3 = C^{IV}\left\{\begin{array}{l}\left(C\begin{cases}OH\\ H^2\end{cases}\right)\\ \left(C\begin{cases}OH\\ H^2\end{cases}\right)\\ \left(C\begin{cases}OH\\ H^2\end{cases}\right)\\ \qquad H\end{array}\right.$$

Ici les trois oxhydryles ayant H^2 dans leur voisinage, la substitution de O à H^2 pourrait avoir lieu trois fois et l'acide triatomique et tribasique

$$C^{IV}\left\{\begin{array}{l}\left(C\begin{cases}OH\\ O''\end{cases}\right)\\ \left(C\begin{cases}OH\\ O''\end{cases}\right)\\ \left(C\begin{cases}O''\\ OH\end{cases}\right)\\ \qquad H\end{array}\right.$$

serait possible.

On ne connaît jusqu'à présent aucune aldéhyde glycérique.

2° *Déshydratants.* Lorsqu'on fait chauffer la glycérine avec un corps très-avide d'eau, elle perd $2H^2O$ et il distille un liquide, l'acroléine, dont la formule est C^3H^4O. L'acroléine doit être rangée dans la classe des aldéhydes, et n'appartient plus à la série de la glycérine.

3° *Action des métaux alcalins.* Lorsqu'on met un morceau de sodium dans la glycérine, il se dégage de l'hydrogène, mais la masse s'épaissit bientôt, et toute réaction s'arrête. Il est probable que si, à l'aide d'un dissolvant, on pouvait rendre la masse plus fluide, on parviendrait à substituer un, deux ou trois atomes de sodium à un, deux ou trois atomes d'hydrogène. Il est bien entendu que pour cela le dissolvant ne devrait exercer aucune action sur le métal alcalin.

4° *Action des bases.* Les bases se combinent directement à la glycérine, mais ces composés paraissent avoir plus de rapport avec ceux qui résultent de l'union de l'eau de cristallisation avec un sel qu'avec les vraies combinaisons atomiques.

5° *Action des acides oxygénés monoatomiques.* En chauffant en vase clos des quantités de glycérine et d'un acide monoatomique respectivement proportionnelles aux poids moléculaires de ces corps, on donne lieu à une double décomposition; un atome d'hydrogène est remplacé par le radical de l'acide employé, et il se produit un éther composé monoacide de la glycérine :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^7H^5O\\H^2\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Glycérine. Acide benzoïque. Monobenzoïcine de la glycérine. Eau.

Chauffe-t-on l'éther monoacide avec une nouvelle quantité du même acide ou avec une quantité équivalente d'un acide différent, il se produit un éther biacide par une réaction identique avec la précédente :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^2\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^2H^3O\\C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Monobenzoïcine. Acide acétique. Acéto-benzoïcine. Eau.

Enfin, ces éthers du second degré, chauffés une troisième fois avec une nouvelle proportion d'acide, fournissent les éthers à trois radicaux acides.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^2H^3O\\C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^2H^3O\\C^7H^5O\\C^4H^7O\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acéto-benzoïcine. Acide butyrique. Acéto-butyro-benzoïcine. Eau.

Quant aux éthers triacides, ils peuvent être chauffés indéfiniment avec de nouvelles proportions d'acide, sans donner lieu à aucune double décomposition. La glycérine ne renferme donc que trois atomes d'hydrogène typique.

Dans ces réactions, il est toujours nécessaire de recommencer plusieurs fois l'opération. On ne parviendrait pas à préparer un éther biacide de la glycérine en chauffant directement une molécule de glycérine avec deux molécules d'un acide monoatomique. Pour réussir, il faut d'abord préparer l'éther monoacide et traiter ensuite ce dernier par une nouvelle quantité d'acide.

6° *Action des alcools.* Les alcools n'agissent point sur la glycérine, mais si l'on chauffe l'éther bromhydrique d'un alcool monoatomique avec une solution glycérique de potasse, on obtient le remplacement d'une partie de l'hydrogène typique de la glycérine par un radical alcoolique; nous verrons plus loin une méthode qui permet de préparer beaucoup plus sûrement ces produits.

7° *Action des hydracides.* Comme les acides oxygénés, les hydracides font la double décomposition avec la glycérine; leur radical se substitue au groupe $H\Theta$ dans cet alcool. La glycérine contenant trois molécules d'oxhydryle, on conçoit qu'une telle substitution puisse se produire trois fois. Cependant, par l'action des acides chlorhydrique et bromhydrique sur la glycérine, on ne parvient jamais à substituer plus de deux fois le chlore ou le brome au résidu $H\Theta$.

Quant à l'acide iodhydrique, au lieu de donner, comme ses congénères, un éther normal, il donne naissance à un produit de condensation dont la formule est $C^6H^{11}I\Theta^5$. Ce produit peut être considéré comme la monoïodhydrine du premier anhydride de l'alcool diglycérique :

$$\begin{array}{c} C^3H^{5'''}\left\{\begin{array}{l}\Theta H\\ \Theta H\end{array}\right. \\ C^3H^{5'''}\left\{\begin{array}{l}\Theta''\\ \Theta H\\ \Theta H\end{array}\right. \end{array} \qquad \begin{array}{c} C^3H^{5'''}\left\{\begin{array}{l}\Theta''\\ \Theta''\end{array}\right. \\ C^3H^{5'''}\left\{\begin{array}{l}\Theta H\\ \Theta H\end{array}\right. \end{array} \qquad \begin{array}{c} C^3H^{5'''}\left\{\begin{array}{l}\Theta''\\ \Theta''\\ \Theta H\\ I\end{array}\right. \end{array} = C^6H^{11}I\Theta^5$$

Alcool diglycérique. — 1er anhydride de l'alcool diglycérique. — Mono-iodhydrine du 1er anhydride de l'alcool diglycérique.

8° *Actions des chlorures et bromures de phosphore.* En agissant sur la glycérine, le perchlorure et le perbromure de phosphore produisent les mêmes corps que les hydracides correspondants, mais leur action va plus loin. Au lieu de s'arrêter à la production de la dichlorhydrine ou de là dibromhydrine, ils transforment ces derniers corps en trichlorhydrine et en tribromhydrine :

$$C^3H^{5''}\left\{\begin{array}{l}Cl\\ Cl\\ \Theta H\end{array}\right. + PCl^5 = PCl^3\Theta + C^3H^{5'''}\left\{\begin{array}{l}Cl\\ Cl\\ Cl\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}H\\ Cl\end{array}\right\}$$

Dichlorhydrine. — Perchlorure de phosphore. — Oxychlorure de phosphore. — Trichlorhydrine. — Acide chlorhydrique.

Parmi les éthers de glycérine dont nous venons de passer en revue la formation, il en est qui existent dans la nature. Ce sont des éthers à trois radicaux acides dérivés d'acides oxygénés dont la molécule a un certain degré de complication. Tels sont les éthers de

l'acide oléique, de l'acide stéarique, de l'acide margarique, de l'acide palmitique, etc. Ces éthers ont reçu le nom de corps gras neutres. Les corps gras neutres naturels sont tout à fait identiques avec les corps gras neutres artificiels.

9° *Action de l'iodure de phosphore.* L'iodure de phosphore, en réagissant sur la glycérine, donne lieu à une réaction toute différente de celle que produisent ses congénères : de l'iode devient libre, et il se forme l'éther iodhydrique d'un alcool monoatomique non saturé qui renferme le même radical C^3H^5 que la glycérine. L'iodure ainsi produit a donc pour formule C^3H^5I; il a reçu le nom d'iodure d'allyle, et l'alcool auquel il correspond celui d'alcool allylique (*).

Bouilli avec un mélange de mercure et d'acide chlorhydrique, l'iodure d'allyle donne du propylène en échangeant son atome d'iode contre un atome d'hydrogène :

$$\underset{\text{Iodure d'allyle.}}{2C^3H^5I} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Mercure,}}{2Hg''} = \underset{\text{Biiodure de mercure.}}{\left.\begin{matrix}Hg''\\I^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Bichlorure de mercure.}}{\left.\begin{matrix}Hg''\\Cl^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Propylène.}}{2C^3H^6}$$

Soumis à l'action de l'oxalate d'argent, l'iodure d'allyle donne lieu à une double décomposition représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Iodure d'allyle.}}{2\left(\begin{matrix}C^3H^5\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Oxalate d'argent.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\Ag^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Oxalate d'allyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(C^3H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Iodure d'argent.}}{2\left(\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}\right)}$$

L'oxalate d'allyle ainsi produit, traité par l'ammoniaque, se décompose avec formation d'oxamide et d'alcool allylique :

$$\underset{\text{Oxalate d'allyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(C^3H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Oxamide}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Alcool allylique.}}{2\left(\begin{matrix}C^3H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Enfin le brome chasse l'iode que contient l'iodure d'allyle et transforme ce corps en tribomure d'allyle $C^3H^5Br^3$. C'est à l'aide de ce tribomure d'allyle que M. Wurtz a régénéré la glycérine.

Glycide. Lorsqu'on fait agir la potasse sur la dichlorhydrine glycérique, une molécule d'acide chlorhydrique est éliminée, et il reste un produit auquel M. Berthelot avait donné le nom d'épichlorhydrine. M. Reboul a montré que ce produit doit être considéré comme l'éther chlorhydrique d'un premier anhydride de glycérine

(*) Alcool allylique, parce que l'essence d'ail est le sulfure de son radical.

inconnu à l'état de liberté, et faisant fonction d'alcool Il a donné à cet anhydride inconnu le nom de glycide :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{1er anhydride glycérique. (glycide).}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O\\O''\end{matrix}\right.} \qquad \underbrace{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O''\\Cl\end{matrix}\right. = C^3H^5OCl}_{\text{Ether chlorhydrique du glycide.}}$$

La réaction qui donne naissance au glycide chlorhydrique est représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Dichlorhydrine.}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Glycide chlorhydrique.}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O''\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

En substituant, dans la précédente préparation, la dibromhydrine à la dichlorhydrine, on obtiendrait le glycide bromhydrique, C^3H^5BrO. Les éthers du glycide tendent toujours à retourner au type de la glycérine dont ils dérivent.

Action des hydracides. Les hydracides se combinent directement au glycide chlorhydrique avec formation d'un éther simple de glycérine à deux radicaux halogéniques identiques ou différents :

$$\underset{\text{Glycide chlorhydrique.}}{C^3H^5OCl} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr} = \underset{\text{Chlorhydro-bromhydrine de glycérine.}}{C^3H^6BrClO}$$

Chauffé avec l'iodure de potassium sec, le glycide chlorhydrique produit du glycide iodhydrique :

$$\underset{\text{Glycide chlorhydrique.}}{C^3H^5ClO} + \underset{\text{Iodure potassique.}}{\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Glycide iodhydrique.}}{C^3H^5IO}$$

Ce dernier corps, en s'unissant directement à l'acide iodhydrique, donne naissance à la dilodhydrine glycérique, qui, ainsi qu'on l'a déjà vu, ne saurait être obtenue par aucun autre procédé.

Les éthers simples de glycérine obtenus par l'action des hydracides sur l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine régénèrent, par l'action de la potasse, ceux de ces corps qui leur ont donné naissance.

Action des oxacides. Les acides oxygénés s'unissent aussi à l'épichlorhydrine, seulement l'action a besoin d'être favorisée par la chaleur. Il se forme, dans ce cas, un éther mixte, comme le montre l'équation suivante :

$$\underset{\text{Épichlorhydrine.}}{C^3H^5OCl} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} = \underbrace{C^5H^9ClO^3 = C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\Cl\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{Glycérine acétochlorhydrique.}}$$

Action de l'acide hypochloreux. Lorsqu'on fait agir l'acide hypochloreux sur l'épichlorhydrine, l'éther qui se produit est une dichlorhydrine non de la glycérine, mais d'un alcool tétratomique de la même série :

$$\underset{\text{Épichlorhydrine.}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O''\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Dichlorhydrine de la propyl-phycite.}}{C^3H^{4iv}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

Action des alcools. Les divers alcools sont également susceptibles de s'unir à l'épichlorhydrine ou à l'épibromhydrine, en produisant des éthers glycériques chlorhydro ou bromhydro-alcooliques :

$$\underset{\text{Épichlorhydrine.}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O''\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Éthylchlorhydrine.}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OH\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Traités par les alcalis, ces derniers éthers perdent une molécule d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, et laissent un éther alcoolique du glycide :

$$\underset{\text{Chlorhydro-éthyline.}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OH\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Glycide éthylique.}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O''\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Ces nouveaux produits peuvent à leur tour se combiner aux alcools en formant des éthers glycériques qui renferment deux radicaux, soit d'un même alcool monoatomique, soit de deux alcools monoatomiques différents :

$$\underset{\text{Glycide éthylique.}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O''\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Diéthyl-glycérine.}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OH\end{matrix}\right.}$$

Action de l'eau. L'eau se fixe directement sur l'épichlorhydrine, et produit la glycérine monochlorhydrique :

$$C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O'' \\ Cl\end{matrix}\right. + H^2O = C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}Cl \\ OH \\ OH\end{matrix}\right.$$

Épichlorhydrine. Eau. Monochlorhydrine.

On voit, à l'inspection de toutes les réactions précédentes, qu'à la glycérine correspond un premier anhydride qui en diffère par H^2O. Tandis qu'elle constitue un alcool triatomique, ce premier anhydride fonctionne, lui, comme un alcool monoatomique, dont tous les dérivés tendent à retourner au groupement de la glycérine.

A côté de l'épichlorhydrine, M. Berthelot et plus tard M. Reboul ont placé un autre corps $C^3H^4Cl^2$, obtenu par l'action de la potasse sur la trichlorhydrine $C^3H^5Cl^3$. Bien que ce corps, qui diffère de la trichlorhydrine par HCl, puisse retourner à son état primitif en se combinant à l'acide chlorhydrique, il ne nous paraît pas logique de l'envisager comme appartenant au même groupement que la glycérine.

Il en est de même du corps que M. Berthelot a décrit sous le nom d'hémibromhydrine, et qui est représenté par la formule

$$C^6H^9BrO^2.$$

Glycérines condensées. Deux, trois, n atomes de glycérine peuvent se réunir pour former une molécule unique, en perdant une, deux, $n-1$ molécules d'eau. Les composés qui prennent naissance renferment un plus grand nombre d'atomes d'hydrogène typique que leurs générateurs, et, par suite, constituent des alcools d'une atomicité supérieure :

$$C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH \\ OH \\ OH\end{matrix}\right. + C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH \\ OH \\ OH\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH \\ OH \\ O\end{matrix}\right. \\ C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Glycérine. Glycérine. Eau. Alcool diglycérique.

$$\begin{matrix}C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH \\ OH \\ O\end{matrix}\right. \\ C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}\right.\end{matrix} + C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH \\ OH \\ OH\end{matrix}\right. = \begin{matrix}C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH \\ OH \\ O\end{matrix}\right. \\ C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH \\ O\end{matrix}\right. \\ C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Alcool diglycérique. Glycérine. Alcool triglycérique.

Mode de préparation. Jusqu'ici ces corps n'ont été obtenus que par un seul procédé. Ce procédé consiste à chauffer un mélange de mono et de dichlorhydrine avec de la glycérine. La dichlorhydrine

se transforme d'abord en monochlorhydrine ; et celle-ci, en réagissant sur la glycérine, donne les alcools condensés. Cette réaction est identique avec celle qui fournit les glycols condensés lorsqu'on fait agir le bromure d'éthylène sur le glycol :

$$\underset{\text{Dichlorhydrine.}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Monochlorhydrine.}}{2\left(C^3H^{5''}\left\{\begin{matrix}O\\O\\Cl\end{matrix}\right.\right)}$$

$$\underset{\text{Monochlorhydrine.}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O\\O\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Alcool diglycérique.}}{\begin{matrix}C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right.\\C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right.\end{matrix}}$$

L'acide chlorhydrique formé convertit une nouvelle quantité de glycérine en monochlorhydrine, laquelle, au contact de l'alcool diglycérique, produit de l'alcool triglycérique et ainsi de suite.

Les alcools polyglycériques doivent être séparés les uns des autres par la distillation fractionnée dans le vide.

Propriétés. Les alcools polyglycériques ont été peu étudiés au point de vue de leurs propriétés. Il n'est cependant pas douteux qu'ils ne soient de vrais alcools susceptibles de s'éthérifier. En effet, dans l'opération qui sert à les préparer, on obtient, indépendamment d'eux, les éthers mono et dichlorhydriques de l'alcool diglycérique. Sous l'influence de la potasse, l'éther monochlorhydrique perd de l'acide chlorhydrique et il se produit un premier anhydride de l'alcool diglycérique :

$$\underset{\text{Monochlorhydrine diglycérique.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O\\O\\O''\end{matrix}\right.\\C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O\\O\\Cl\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{1er anhydride diglycérique.}}{\begin{matrix}C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O''\\O\\O''\end{matrix}\right.\\C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\end{matrix}}$$

Nous avons déjà vu que l'iodhydrine anomale de M. Berthelot représente l'éther monoïodhydrique de cet anhydride faisant fonction d'alcool. Cette iodhydrine, traitée par la potasse, perd HI et laisse l'oxyde de glycéryle $\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^3H^{5'''}\end{matrix}\right\}O^3$, qui peut être envisagé comme le deuxième anhydride diglycérique.

Ainsi, pendant que dans la série des glycols, à chaque glycol con-

densé correspond un seul anhydride, puisque ces alcools sont tous diatomiques, aux diverses glycérines condensées correspondent plusieurs anhydrides.

Un fait remarquable, c'est que dans les glycols comme dans les glycérines, les premiers anhydrides, dérivés soit de l'alcool simple, soit des divers produits de condensation qu'il forme, sont polymères les uns des autres.

Glycols.

$$C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Glycol.

$$C^2H^4O$$

Anhydride du glycol.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\end{matrix}\right\}O^2 = C^4H^8O^2$$

Anhydride du glycol diéthylénique.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right.\\C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Alcool diéthylénique.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right.\\C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\\C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}$$

Glycol triéthylénique.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\end{matrix}\right\}O^3 = C^6H^{12}O^3$$

Anhydride triéthylénique.

Glycérines.

$$C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Glycérine.

$$C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O''\\OH\end{matrix}\right. = C^3H^6O^2$$

Glycide.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O\end{matrix}\right.\\C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}$$

Alcool diglycérique.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O''\\O\end{matrix}\right.\\C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} = C^6H^{12}O^4$$

1er anhydride diglycérique.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O\end{matrix}\right.\\C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right.\\C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}$$

Alcool triglycérique.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O''\\O\end{matrix}\right.\\C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right.\\C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. = C^9H^{18}O^6$$

1er anhydride triglycérique.

Lorsque nous nous sommes occupé de l'acide phosphorique, nous avons vu que cet acide peut donner naissance à des produits condensés, et qu'à chacun de ces produits condensés correspond un pre-

mier anhydride polymère du premier anhydride phosphorique. La découverte des glycérines et des glycols condensés a pour la première fois jeté du jour sur ces composés minéraux, dont l'étude était difficile et dont la vraie constitution ne pouvait être fixée que par analogie.

Composés glycérlques des acides polybasiques. Lorsqu'on traite la glycérine par un acide polybasique, les deux corps s'unissent encore en éliminant de l'eau. Les produits formés appartiennent à un type plus condensé que chacun de leurs générateurs et jouissent de propriétés acides. Ce sont des produits de condensation.

Caractères de la glycérine ordinaire. La glycérine ordinaire concentrée dans le vide se présente sous la forme d'un sirop épais, légèrement jaunâtre, inodore et d'une saveur sucrée, elle attire l'humidité de l'atmosphère. Sa densité est de 1,26 à + 15°5, elle est soluble dans l'eau et l'alcool en toutes proportions et insoluble dans l'éther. Elle dissout les sels déliquescents ; plusieurs sulfates, chlorures et azotates métalliques ; et même l'oxyde de plomb

Abandonnée à la température de 20 à 30° avec de l'eau et de la levûre de bière, la glycérine subit une espèce de fermentation dans laquelle il se produit de l'acide propionique, en même temps qu'un peu d'acide acétique et d'acide formique et très-peu de gaz.

Chauffée avec de l'acide oxalique dissous dans l'eau, la glycérine dédouble ce corps très-nettement en acide formique et anhydride carbonique, sans prendre part à la réaction autrement que par sa présence, la même quantité de glycérine pouvant servir indéfiniment au dédoublement de l'acide oxalique :

$$\left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 \quad = \quad \left.\begin{matrix} CHO \\ H \end{matrix}\right\} O \quad + \quad CO^2$$

Acide oxalique. — Acide formique. — Anhydride carbonique.

NOMENCLATURE DES ÉTHERS, DES GLYCOLS ET DE LA GLYCÉRINE.

La nomenclature que l'on a adoptée pour ces éthers est d'une simplicité extrême. On fait suivre le nom du glycol ou de la glycérine de celui de l'acide dont l'éther renferme le radical, en ayant soin de faire précéder ce dernier nom des particules *mono*, *di*, *tri*, pour indiquer le degré de substitution. Souvent aussi on remplace

dans le nom de l'acide la terminaison *ique* par la terminaison *ine*, et l'on fait suivre le nom ainsi formé du nom de l'alcool. Le nom générique formé à l'aide de l'acide doit être précédé des particules *mono*, *di*, *tri*, afin d'indiquer si l'éther est mono, di, ou tri-acide. Ainsi l'on dit glycol diacétique ou diacétine du glycol; glycérine trichlorhydrique ou trichlorhydrine glycérique.

Si plusieurs radicaux acides entraient dans la constitution d'un éther, on devrait faire un nom conjugué à l'aide de deux acides. Ainsi, l'on dirait acéto-benzoïcine du glycol, chlorhydro-bromhydrine glycérique. Enfin, lorsque l'éther renferme un radical d'alcool, on met quelquefois le nom de ce radical avant celui de l'alcool polyatomique, de façon à réunir ces deux noms en un seul. On dit, par exemple, à volonté : diéthyline glycérique, glycérine diéthylique et diéthyl-glycérine.

ALCOOLS TÉTRATOMIQUES.

On ne connaît jusqu'ici que deux alcools tétratomiques (il se pourrait, cependant, que la méconine $C^{10}H^{10}O^4$ en fût également un). Ce sont l'érythrite $C^4H^{10}O^4$ et la propylphycite $C^5H^8O^4$.

L'*érythrite* dérive de l'hydrocarbure fondamental C^4H^{10}, comme en dérivent l'alcool butylique et le butyl-glycol, dont elle diffère seulement par la quantité d'oxygène. Sa vraie formule a été fixée par M. de Luynes. Ce chimiste, en soumettant ce corps à l'action de l'acide iodhydrique, l'a transformé en un composé isomère de l'iodure de butyle C^4H^9I; ce qui démontre que l'érythrite renferme 4 atomes de carbone et 10 d'hydrogène :

$$\underset{\text{Érythrite.}}{C^4H^{10}O^4} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{7\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Iodhydrate de butylène.}}{C^4H^9I} + \underset{\text{Iode.}}{3\left(\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}\right)}$$

M. Berthelot a reconnu que l'érythrite se combine directement aux acides avec élimination d'eau, à la manière des alcools, et a donné aux éthers formés le nom d'érythrides.

Si l'on considère que dans toutes les séries où l'on connaît plusieurs alcools d'atomicité différente, l'oxygène croît dans la formule de ces alcools comme l'atomicité, si bien que l'atomicité est toujours égale au nombre d'atomes d'oxygène, on ne pourra douter que l'ato-

micité de l'érythrite ne soit égale à 4. L'érythrite est donc l'alcool tétratomique d'une série qui renferme déjà un alcool et un glycol, mais dont la glycérine manque encore.

$C^4H^{10}O$	$C^4H^{10}O^2$	$C^4H^{10}O^3$	$C^4H^{10}O^4$
Alcool butylique.	Butyl-glycol.	Butyl-glycérine inconnue.	Érythrite.

Soumise à l'action oxydante du noir de platine, l'érythrite donne un acide qui n'est pas encore étudié.

La *proryl-phycite* a été obtenue synthétiquement par M. Carius. Ce chimiste a combiné l'épichlorhydrine avec l'acide hypochloreux, et a obtenu ainsi une dichlorhydrine de propyl-phycite.

Cette dichlorhydrine traitée par l'acétate d'argent, a fourni une diacétine du même alcool, à l'aide de laquelle on a pu préparer la propyl-phycite elle-même par la saponification.

1° $$C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O''\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = C^3H^{4iv}\left\{\begin{matrix}Cl^2\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Épichlorhydrine. Acide hypochloreux. Dichlorhydrine de la propyl-phycite.

2° $$C^3H^{4iv}\left\{\begin{matrix}Cl^2\\OH\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Dichlorhydrine de la propyl-phycite. Acétate d'argent. Chlorure d'argent.

$$+ C^3H^{4iv}\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Propyl-phycite diacétique.

3° $$C^3H^{iv}\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\\OH\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)$$

Propyl-phycite diacétique. Hydrate potassique. Acétate de potassium.

$$+ C^3H^{4iv}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Propyl-phycite.

ALCOOLS PENTATOMIQUES.

On ne connaît jusqu'ici avec certitude aucun alcool pentatomique. Mais il existe deux corps isomères, la pinite et la quercite qui pourraient remplir cette lacune.

Ces deux composés ont pour formule $C^6H^{12}O^5$, et M. Berthelot a démontré qu'ils font fonction d'alcools. En considérant qu'ils renferment 5 atomes d'oxygène on sera donc conduit à les envisager comme des alcools pentatomiques.

Toutefois il est à remarquer que si notre supposition est exacte la pinite et la quercite constitueraient des alcools saturés ou non, isologues de l'alcool inconnu $C^6H^{14}O^5$. Or si un tel alcool était soumis à l'action des oxydants il devrait fournir une première aldéhyde $C^6H^{12}O^5$.

D'ailleurs les alcools peuvent donner naissance à un nombre d'aldéhydes égal à celui qui représente leur atomicité; et la dernière, la moins hydrogénée de ces aldéhydes, doit seule avoir perdu complétement la fonction d'alcool. Les autres ont probablement à la fois des propriétés alcooliques et des propriétés aldéhydiques; les premières de ces propriétés dominant dans les premiers produits d'oxydation, les dernières dans les derniers.

Si donc on obtenait la première aldéhyde $C^6H^{12}O^5$ de l'alcool pentatomique inconnu $C^6H^{14}O^5$, cette aldéhyde fonctionnerait encore comme un alcool tétratomique.

La pinite est-elle la première aldéhyde de l'alcool inconnu $C^6H^{14}O^5$, ou est-elle un alcool isologue du premier? Il est actuellement impossible de résoudre cette question. Toutefois, si la pinite et la quercite sont des corps non saturés, on pourrait les transformer en l'alcool inconnu $C^6H^{14}O^5$ par l'action de l'hydrogène naissant. On verrait ensuite si cet alcool régénérerait ou non ces corps par l'oxydation. Si la régénération avait lieu on en conclurait à la nature aldéhydique de la pinite et de la quercite, sinon on serait conduit à penser que ces corps sont simplement des alcools pentatomiques; en effet, un alcool par l'oxydation donne des aldéhydes, mais jamais d'autres alcools isologues du premier.

ALCOOLS HEXATOMIQUES.

On connaît deux corps isomères, la mannite et la dulcite $C^6H^{14}O^6$ qui fonctionnent comme des alcools hexatomiques saturés, et donnent naissance à deux séries parallèles de composés. On connaît en outre plusieurs corps isomères répondant à la formule $C^6H^{12}O^6$, et qui paraissent fonctionner comme des alcools hexatomiques, ou peut-être comme des aldéhydes de premier degré dérivés d'alcools hexatomiques saturés par perte de H^2, ce sont les glucoses.

ALCOOLS HEXATOMIQUES SATURÉS.

Préparation. Ces corps n'ont point été préparés synthétiquement. On les retire de produits végétaux dans lesquels ils sont contenus. L'un d'eux, cependant, la mannite, prend naissance lorsqu'on soumet la glucose à l'action de l'hydrogène naissant.

Propriétés. 1° *Action de la chaleur.* Sous l'influence de la chaleur, ces alcools perdent une molécule d'eau et se transforment en un premier anhydride sirupeux.

$$\underset{\text{Dulcite.}}{C^6H^{14}O^6} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Dulcitane.}}{C^6H^{12}O^5}$$

2° *Action des oxydants.* Les oxydants énergiques détruisent la molécule de ces corps, et donnent lieu à la formation de l'acide oxalique. Lorsqu'ils sont moins énergiques, ils donnent naissance à des acides qui dérivent de ces alcools par la substitution d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène à deux atomes d'hydrogène ou à un nombre de ces atomes multiple de deux. Sous l'influence du noir de platine, une solution aqueuse de mannite a été transformée en un acide, l'acide mannitique, dont la formule est $C^6H^{12}O^7$, et en un corps sucré, la mannitose répondant à la formule $C^6H^{12}O^6$.

L'acide azotique étendu convertit la mannite dans un acide qui paraît être analogue ou identique avec l'acide saccharique $C^6H^{10}O^8$, et la dulcite en un isomère de cet acide, l'acide mucique.

$$\underset{\text{Mannite.}}{2C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Mannitose.}}{2C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide mannitique.}}{C^6H^{12}O^7} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{Oxygène.}}{2\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide saccharique.}}{C^6H^{10}O^8} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

$$\underset{\text{Dulcite.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{Oxygène.}}{2\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide mucique.}}{C^6H^{10}O^8} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

La transformation de la mannite en acides mannitique et saccharique et celle de la dulcite en acide mucique, est tout à fait analogue à la transformation du glycol en acides glycolique et oxalique.

3° *Action des acides monoatomiques.* A 100° ces alcools n'absorbent pas l'acide chlorhydrique gazeux, mais si l'acide est en solution aqueuse concentrée, ils s'y combinent en éliminant de l'eau et donnent naissance à un composé neutre.

Avec les acides acétique, butyrique, valérique, benzoïque, etc., et à une température de 250°, il se produit également des composés neutres avec élimination d'eau.

Ces diverses combinaisons sont analogues aux éthers simples ou aux éthers composés des autres alcools, et particulièrement de la glycérine. M. Berthelot désigne ces corps sous le nom de mannitanides ou de dulcitanides, selon qu'ils dérivent de la mannite ou de la dulcite.

L'acide azotique monohydraté convertit la mannite en mannite hexanitrique $\left.\begin{matrix}C^6H^{8\,VI}\\(AzO^2)^6\end{matrix}\right\}O^6$.

4° *Action des acides polybasiques.* Les acides polybasiques se comportent avec ces alcools comme avec la glycérine ou les glycols, c'est-à-dire qu'ils produisent des composés condensés jouissant de propriétés acides. C'est ainsi qu'avec la mannite et l'acide tartrique on obtient l'acide mannitartrique.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^{8\,VI}\\C^4H^2O^{2\,IV}\\C^4H^2O^{2\,IV}\\C^4H^2O^{2\,IV}\\C^4H^2O^{2\,IV}\\C^4H^2O^{2\,IV}\\C^4H^2O^{2\,IV}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}(OH)^5\\O''\\(OH)^2\\O''\\(OH)^2\\O''\\(OH)^2\\O''\\(OH)^2\\O''\\(OH)^5\end{matrix} + C^{30}H^{38}O^{36}$$

5° *Action de l'acide iodhydrique.* L'acide iodhydrique transforme à chaud la mannite en iodhydrate d'hexylène, avec production d'eau et dépôt d'iode :

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6} + 11\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}) = \underset{\text{Iodhydrate d'hexylène.}}{C^6H^{13}I} + 5\left(\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}) + 6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O)$$

Acide iodhydrique. Iode. Eau.

Cette réaction, due à MM. Wanklyn et Erlenmeyer, a fixé définitivement la formule de la mannite ;

6° *Action des alcools.* Les alcools monoatomiqnes n'agissent pas directement sur la mannite et la dulcite, mais si l'on chauffe leur éther bromhydrique dans un tube scellé à la lampe avec de la mannite, de l'eau et de la potasse, il se produit un éther alcoolique de la mannite. C'est de cette manière que M. Berthelot a préparé le composé $\left(\begin{matrix}C^6H^{8vi}\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^5$, qu'il dérive de la mannitane.

7° *Action des bases.* — Les bases se combinent de toutes pièces avec la mannite et la dulcite, comme elles se combinent aussi de toutes pièces avec les autres alcools.

Saponification des mannitanides et des dulcitanides. Ces éthers traités par les bases ne régénèrent pas l'alcool hexatomique duquel ils dérivent, mais bien le premier anhydride de ce corps. Les mannitanides donnent de la mannitane $C^6H^{12}O^5$ et les dulcitanides de la dulcitane. Dans une expérience sur la mannite butyrique, M. Berthelot a même obtenu un second anhydride mannitique qu'il a nommé mannide.

Chauffées avec les acides, la mannitane et la dulcitane régénèrent les mannitanides et les dulcitanides primitifs. Il paraît en être de même du mannide.

Discussion des faits précédemment énumérés. — Du fait de la production de la mannitane dans la saponification des mannitanides et de la production des mannitanides à l'aide de la mannitane, M. Berthelot conclut :

Que la mannite n'est point un alcool, que les propriétés alcooliques résident dans la mannitane; enfin, il assigne à ce dernier corps une atomicité égale à 6.

Nous ne saurions accepter cette manière de voir. Il n'est pas douteux que la mannitane ne soit un alcool, puisque nous avons vu que les anhydrides alcooliques conservent les fonctions des corps dont ils

dérivent lorsqu'ils renferment encore de l'hydrogène typique. Mais le vrai alcool, l'alcool fondamental, est la mannite. La mannite a une atomicité égale à 6, comme l'indiquent ses six atomes d'oxygène et comme l'indique aussi le fait de la substitution possible de six fois le groupe AzO^2 à 6H dans la mannite hexanitrique.

La mannitane n'est qu'un anhydride qui possède deux atomes d'hydrogène typique de moins que son générateur, et qui doit faire onction d'alcool tétratomique.

Cette théorie rend compte des faits tout aussi bien que celle de M. Berthelot, et elle a de plus l'avantage considérable de ne point être en désaccord avec les lois observées dans les autres séries alcooliques.

L'étude des alcools condensés a montré qu'à mesure que les molécules se compliquent, le composé fondamental a de moins en moins de stabilité, et les anhydrides de plus en plus de tendance à se produire. Ainsi le glycol ordinaire a une stabilité telle qu'on l'obtient par l'action de l'oxyde d'éthylène sur l'eau. Le décyl-glycol, au contraire, est si instable que dans la saponification de ses éthers il se décompose et fournit seulement son anhydride.

Appliquons ces données à la mannite; les faits deviennent d'une clarté extraordinaire. Lorsqu'on chauffe la mannite avec un acide il se produit un éther hexatomique. Cherche-t-on à saponifier cet éther, le groupe mannite n'ayant pas une stabilité suffisante pour résister à l'ébranlement moléculaire qu'on lui fait subir, on n'obtient qu'un anhydride de cet alcool, la mannitane ou même le mannide.

Vient-on maintenant à chauffer cet anhydride avec un acide, il commence d'abord par se saturer en s'unissant à un nombre de molécules de l'acide hydraté équivalent au nombre de molécules d'eau par lesquelles il diffère de la mannite. La mannitane s'unit donc à une et le mannide à deux molécules acides. Cette première réaction donne naissance, selon l'anhydride employé, à un éther mono ou biacide de la mannite; elle est analogue à celle qui se produit lorsqu'on soumet l'oxyde d'éthylène ou l'épichlorhydrine à l'action des acides.

L'éther mannitique une fois formé peut, par une action éthérifiante ultérieure, se transformer en mannite, di, tri.., hexacide.

La seule objection que M. Berthelot puisse opposer à cette interprétation rationnelle des faits, c'est que les analyses des composés

dont nous parlons ne répondent point à la formule d'une mannite hexacide, et répondent au contraire à celle d'un éther hexacide de la mannitane. M. Berthelot cherche en effet à établir qu'entre la composition d'un éther hexacide de la mannite et d'un éther hexacide de la mannitane il y a une différence plus grande que celle qui peut résulter d'une erreur d'analyse. Ce fait serait concluant si l'on pouvait être absolument sûr de la pureté du produit que l'on analyse. Mais comme la mannitane peut après tout jouer le rôle d'alcool tétratomique, puisqu'elle renferme encore quatre atomes d'hydrogène typique, on peut très-bien avoir des mélanges d'éthers mannitiques et d'éthers mannitaniques que l'analyse est impuissante à déterminer ; enfin il est probable que lorsqu'on chauffe à 200° la mannite avec un acide, la portion de ce sucre qui n'entre pas en réaction se transforme en mannitane et que cet anhydride se combine à l'éther mannitique déjà produit en donnant naissance à des composés condensés qui viennent encore augmenter la confusion. A plus forte raison un tel phénomène doit-il se produire lorsqu'on chauffe directement la mannitane avec un acide.

En résumé, nous considérons la mannite comme un alcool hexatomique et la mannitane comme un anhydride pouvant jouer le rôle d'alcool tétratomique, mais ayant plus de tendance à se combiner aux acides sans élimination d'eau pour régénérer un éther monoacide de son alcool générateur.

L'oxydation de la mannite vient à l'appui de notre interprétation. Si c'est la mannitane qui joue le rôle d'alcool, le premier acide de cet alcool aura pour formule $C^6H^{10}O^6$, et le second $C^6H^8O^7$, ainsi que l'indiquent les deux équations ci-dessous :

$$\underset{\text{Mannitane.}}{C^6H^{12}O^5} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{1er acide.}}{C^6H^{10}O^6}$$

$$\underset{\text{Mannitane.}}{C^6H^{12}O^5} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^4} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{2e acide.}}{C^6H^8O^7}$$

Si, au contraire, c'est la mannite qui fait fonction d'alcool, les deux premiers acides qui en dériveront par oxydation auront pour formule $C^6H^{12}O^7$ et $C^6H^{10}O^8$, comme le démontrent les deux équations suivantes :

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{1er acide.}}{C^6H^{12}O^7}$$

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^4} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{2e acide.}}{C^6H^{10}O^8}$$

Or l'acide $C^6H^{12}O^7$ n'est autre que l'acide mannitique obtenu par

M. Gorup Besanez en oxydant la mannite par le noir de platine, et l'acide $C^6H^{10}O^8$ n'est autre que l'acide saccharique, lequel s'obtient lorsqu'on oxyde la mannite par l'acide azotique.

GLUCOSES

En dehors de la mannite et de la dulcite, il existe, avons-nous dit, une classe de corps isomères connus sous le nom de glucoses et répondant à la formule $C^6H^{12}O^6$. Ces corps peuvent se combiner aux acides comme la mannite, mais quelle est leur atomicité? Sont-ce des alcools hexatomiques isologues de la mannite comme leurs six atomes d'oxygène paraissent l'indiquer? Ne seraient-ce pas plutôt des alcools-aldéhydes dérivés de la mannite et de la dulcite et fonctionnant encore comme alcools avec une atomicité égale à 5?

M. Berthelot pose ces deux hypothèses sans les résoudre. Nous croyons pourtant que l'on peut arriver à une solution.

M. Linnemann a découvert que la glucose ordinaire absorbe l'hydrogène naissant et se transforme en mannite. On ne peut donc plus considérer ce corps comme un alcool hexatomique dérivé d'un hydrocarbure saturé C^6H^{12}. Mais nous avons vu qu'un hydrocarbure non saturé peut donner des dérivés du même degré de saturation que lui. Dès lors la glucose peut être aussi bien un alcool non saturé qu'une aldéhyde, et l'expérience de M. Linnemann ne jette aucun jour sur ce point.

Mais jusqu'ici nous ne connaissons aucun exemple d'un alcool qui, en s'oxydant, perde de l'hydrogène et donne naissance à un nouvel alcool isologue du premier. Dans ce cas c'est toujours une aldéhyde qui se forme. Or M. Gorup Besanez a obtenu une glucose par l'oxydation de la mannite, et cette réaction donne un grand poids à l'opinion qui voit dans les glucoses des aldéhydes de premier degré.

Voici encore une seconde preuve : la glucose par les oxydants se transforme en acide saccharique, et cette oxydation ne s'explique bien qu'en admettant que ce corps est un alcool-aldéhyde, alors seulement on comprend qu'il puisse fixer un atome d'oxygène avant de subir une nouvelle substitution.

Relativement à la question de savoir si ce sont les glucoses qui font fonction d'alcool ou leurs premiers anhydrides, les glucosanes $C^6H^{10}O^5$, nous aurions à répéter ce que nous avons dit au sujet de la mannite. D'ailleurs nous nous rapprochons tout à fait ici des opinions de M. Berthelot qui admet des éthers de glucoses et des éthers de gluco-

sanes comme étant possibles les uns et les autres. En résumé, nous considérons les glucoses comme jouant le rôle d'aldéhydes du premier degré et d'alcools pentatomiques, et comme étant susceptibles de produire des anhydrides, les glucosanes, qui conservent les fonctions des corps dont ils dérivent. Les glucoses connues sont jusqu'ici fort nombreuses. Ce sont :

1° La glucose ordinaire, elle se produit par l'hydratation de l'amidon sous l'influence des acides dilués ou sous l'influence de la diastase, ferment qui existe dans l'orge germé (malt) ; cette glucose se trouve en outre dans le miel, le sucre interverti et le sucre de raisin ; elle constitue à elle seule le principe sucré des diabétiques ;

2° La maltose, qui ne diffère de la glucose que par son pouvoir rotatoire et que l'on obtient en ne prolongeant pas pendant trop longtemps l'action de l'orge germé sur l'amidon ;

3° La lévulose, qui existe dans le sucre de canne interverti par les acides, et que l'on obtient pure en hydratant par les acides étendus un composé analogue à l'amidon, l'inuline ;

4° La mannitose, obtenue par l'oxydation de la mannite ;

5° La galactose, que l'on prépare en faisant agir les acides sur la lactose ou sucre de lait ;

6° L'inosite, que l'on retire de la chair musculaire ;

7° La sorbine, que l'on extrait du jus de baies de sorbier ;

8° L'eucalyne, qui se produit dans la fermentation de la mélitose par suite de la destruction d'un autre principe sucré qui, uni à l'eucalyne, paraît constituer la mélitose.

Les quatre premières de ces glucoses ont entre elles de grandes analogies ; elles ne diffèrent guère que par leur pouvoir rotatoire, par certaines propriétés physiques et par quelques propriétés chimiques de peu d'importance. Ce sont plutôt quatre états allotropiques d'un même corps que quatre isomères.

La galactose s'éloigne davantage des corps précédents. En effet, tandis que ceux-ci fournissent de l'acide saccharique par l'oxydation, la galactose fournit un acide isomère de ce dernier, l'acide mucique $C^6H^{10}O^8$.

Quant aux trois dernières glucoses, elles diffèrent encore par des propriétés plus marquées. Pendant que toutes les autres peuvent, sous l'influence de la levûre de bière, subir la fermentation alcoolique, ces derniers corps ne fermentent pas du tout ou ne fermentent que dans des conditions toutes spéciales.

A l'exception de l'inosite, les glucoses s'altèrent à 100°, sous l'influence des alcalis, réduisent le tartrate cupro-potassique avec précipitation de sous-oxyde de cuivre de couleur rouge et ne sont point charbonnés à froid par l'acide sulfurique concentré. Ils se distinguent nettement de la mannite et de la dulcite, qui ne s'altèrent pas sous l'influence des alcalis à 100°.

Les éthers des glucoses ont reçu le nom de glucosides.

Un grand nombre de glucosides existent dans les végétaux, tels sont : l'amygdaline, l'arbutine, la phillyrine, le salicine, l'esculine, la populine, etc. Tous ces corps sont susceptibles, sous l'influence des agents d'hydratation, d'absorber les éléments de l'eau et de se dédoubler en glucose et en une foule d'autres produits, parmi lesquels on trouve : des acides, des aldéhydes, des ammoniaques, des phénols. Nous n'avons pas à nous étendre sur ces substances. Un fait seulement nous arrêtera, celui que l'on observe dans la saponification de la populine.

La populine a pour formule $C^{20}H^{22}O^{8}$. C'est un glucoside benzoïco-saligénique dont la formule rationnelle peut être écrite $\left.\begin{matrix} C^{6}H^{6\,vi} \\ C^{7}H^{7}O' \\ C^{7}H^{5}O' \\ H^{4} \end{matrix}\right\} O^{6}$. $C^{6}H^{6}$ est le radical hexatomique de la glucose, $C^{7}H^{7}O$ le résidu monoatomique qui dérive de la saligénine $C^{7}H^{8}O^{2}$ par l'élimination du groupe HO, et $C^{7}H^{5}O$ le radical monoatomique de l'acide benzoïque.

En absorbant les éléments de l'eau la populine doit donc pouvoir se transformer en glucose, saligénine et acide benzoïque :

$$\underset{\text{Populine.}}{\left.\begin{matrix} C^{6}H^{6\,vi} \\ C^{7}H^{7}O' \\ C^{7}H^{5}O' \\ H^{4} \end{matrix}\right\} O^{6}} + \underset{\text{Eau.}}{2H^{2}O} = \underset{\text{Glucose.}}{\left.\begin{matrix} C^{6}H^{6\,vi} \\ H^{6} \end{matrix}\right\} O^{6}} + \underset{\text{Saligénine.}}{C^{7}H^{8}O^{2}} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix} C^{7}H^{5}O \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Toutefois, si les actions sont ménagées, ce dédoublement complet ne se fait pas d'un seul coup, on obtient d'abord de l'acide benzoïque et de la salicine :

$$\underset{\text{Populine.}}{\left.\begin{matrix} C^{6}H^{6\,vi} \\ C^{7}H^{7}O' \\ C^{7}H^{5}O' \\ H^{4} \end{matrix}\right\} O^{6}} + \underset{\text{Eau.}}{H^{2}O} = \underset{\text{Salicine.}}{\left.\begin{matrix} C^{6}H^{6\,vi} \\ C^{7}H^{7}O' \\ H^{5} \end{matrix}\right\} O^{6}} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix} C^{7}H^{5}O \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Ce n'est que par une action ultérieure que la salicine se transforme elle-même en saligénine et en glucose.

On voit par là que dans la saponification des glucosides, on peut, si la réaction est bien choisie et suffisamment ménagée, retirer un à un pour ainsi dire les divers produits qui entrent dans la composition de ces corps.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX ALCOOLS HEXATOMIQUES SATURÉS.

Mannite $C^6H^{14}O^6$. La mannite a été découverte par Proust, et c'est Liebig qui en a déterminé la composition. Sa formule est $C^6H^{14}O^6$. Elle existe dans un grand nombre de substances végétales et dans les jus sucrés qui ont subi la fermentation visqueuse ou la fermentation lactique; on l'extrait généralement de la manne, en épuisant cette substance par l'alcool ordinaire bouillant, filtrant à chaud et laissant cristalliser; il est bon de purifier la mannite par plusieurs cristallisations successives.

Tout récemment M. Linnemann est parvenu à préparer la mannite au moyen du sucre interverti. A cet effet, il intervertit une certaine quantité de sucre de canne par l'acide sulfurique, sature ensuite la liqueur par un léger excès d'alcali, et ajoute au liquide de l'amalgame de sodium. La réaction développe assez de chaleur pour qu'il soit nécessaire de refroidir; lorsqu'elle paraît terminée, on sature par l'acide sulfurique, on évapore à sec, et l'on extrait la mannite du résidu au moyen de l'alcool, comme s'il s'agissait de l'extraire de la manne.

La mannite est une substance solide, fusible entre 160° et 165°, et pouvant, une fois fondue, rester liquide jusqu'à 140°. La mannite est inactive sur la lumière polarisée; elle se dissout à 18° dans six fois et demie son poids d'eau; à froid elle exige 80 d'alcool à 0,89 pour se dissoudre; elle se dissout beaucoup mieux à l'ébullition dans ce véhicule. L'alcool absolu n'en dissout qu'un quatorze centième de son poids, l'éther ne la dissout pas du tout.

La mannite se dépose de sa solution alcoolique en cristaux prismatiques quadrilatères, minces, incolores et soyeux.

Sa solution aqueuse, mêlée au sulfate de cuivre, empêche la précipitation de ce dernier par la potasse. La liqueur alcaline portée à l'ébullition ne laisse pas déposer d'oxydule de cuivre. La liqueur de Fehling résiste également à l'action de la mannite.

Si l'on obtient la mannite à une température de 200° environ, une ébullition se manifeste; la plus grande partie de ce sucre reste à peu

près inaltérée et à peine colorée; une autre partie se déshydrate et se transforme en mannitane selon l'équation :

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Mannitane.}}{C^6H^{12}O^5}$$

Au-dessus de 300°, la mannite se détruit en laissant un charbon poreux. Si, au lieu de la calciner seule, on la mélange à huit fois son poids de chaux, on obtient de la métacétone. Si on la calcine avec de la potasse, il se forme du formiate, de l'acétate et du propionate de potasse.

La mannite n'est charbonnée ni à froid ni à chaud par l'acide sulfurique. Si l'on sature par le carbonate de baryte le produit qui résulte de cette réaction, on obtient en dissolution un sel de l'acide sulfomannitique. Cet acide répond à la formule :

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^{8\,VI} \left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \\ OH \\ O \end{array}\right. \\ SO^{2\,\prime\prime} \left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right. \\ SO^{2\,\prime\prime} \left\{\begin{array}{l} O \end{array}\right. \end{array}\right.$$

A 100°, la mannite n'absorbe pas l'acide chlorhydrique gazeux, mais elle s'y combine en éliminant de l'eau, et donne naissance à un composé neutre, si l'acide est en solution aqueuse concentrée. Avec les acides acétique, butyrique, valérique, benzoïque, etc., et à une température de 250°, il se produit des combinaisons neutres analogues aux éthers composés et aux corps gras. M. Berthelot les désigne sous le nom de *mannitanides*. Pour isoler ces combinaisons, on sature l'excès d'acide par un alcali, et l'on traite par l'éther, qui dissout le composé formé. L'acide tartrique forme avec la mannite un acide qui a reçu le nom d'*acide manni-tartrique*, et qui répond à la formule :

$$\begin{array}{l} C^6H^{8\,VI} \left\{\begin{array}{l} (OH)^3 \\ O \end{array}\right. \\ C^4H^2O^{2\,IV} \left\{\begin{array}{l} (OH)^2 \\ O \end{array}\right. \\ C^4H^2O^{2\,IV} \left\{\begin{array}{l} (OH)^2 \\ O \end{array}\right. \\ C^4H^2O^{2\,IV} \left\{\begin{array}{l} (OH)^2 \\ O \end{array}\right. \\ C^4H^2O^{2\,IV} \left\{\begin{array}{l} (OH)^2 \\ O \end{array}\right. \\ C^4H^2O^{2\,IV} \left\{\begin{array}{l} (OH)^2 \\ O \end{array}\right. \\ C^4H^2O^{2\,IV} \left\{\begin{array}{l} (OH)^3 \end{array}\right. \end{array}$$

Avec l'acide azotique monohydraté, on obtient de la mannite hexanitrique :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^{8vi}\\(AzO^2)^6\end{matrix}\right\}O^6.$$

Enfin l'acide oxalique se décompose par la seule présence de la mannite en acide formique et en anhydride carbonique, exactement comme avec la glycérine.

En chauffant au bain-marie, pendant environ quarante heures, un mélange de mannite, de potasse en solution aqueuse concentrée et de bromure d'éthyle, reprenant ensuite par l'éther et faisant évaporer ce liquide, on obtient l'éthyl-mannite $C^{10}H^{20}O^5$, que l'on peut écrire $\left.\begin{matrix}C^6H^{8vi}\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^5$, en la dérivant de la mannitane $\left.\begin{matrix}C^6H^{8vi}\\H^4\end{matrix}\right\}O^5$.

Les bases se combinent facilement avec la mannite. On obtient ces combinaisons en dissolvant la base dans une solution de mannite et précipitant par l'alcool. On connaît deux composés calciques qui ont pour formule :

$$CaO,C^6H^{14}O^6+2aq. \text{ et } CaO,(C^6H^{14}O^6)^2;$$

la baryte n'a fourni qu'un seul composé dont la formule est $(BaO)^2,C^6H^{14}O^6$; avec la strontiane on n'a obtenu également qu'une seule combinaison qui a pour formule $StO,C^6H^{14}O^6$. Enfin l'acétate de plomb ammoniacal précipite la mannite et le précipité a pour formule $C^6H^{10}Pb^2O^6$. Lorsqu'on soumet la mannite à des actions oxydantes, les effets varient selon l'énergie des moyens employés : si ceux-ci sont très-énergiques, il se produit de l'acide oxalique ; s'ils le sont moins, comme cela a lieu avec l'acide azotique fort étendu, il se produit un acide qui paraît identique avec l'acide saccharique, et si l'on fait agir le noir de platine sur une solution concentrée de mannite, on donne naissance à un acide qui a reçu le nom d'*acide mannitique*, ainsi qu'à un sucre inactif de la famille de la glucose qu'on a nommé *mannitose*. L'acide mannitique dérive de la mannite par une réaction analogue à celle d'après laquelle les acides acétique, glycolique et glycérique dérivent respectivement de l'alcool, du glycol et de la glycérine.

$$\underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O}$$

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + O^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^2O''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Glycol. Oxygène. Eau. Acide glycolique.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + O^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^3H^3O'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$$

Glycérine. Oxygène. Eau. Acide glycérique.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^{8\,vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6 + O^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^6H^6O^{vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$$

Mannite. Oxygène. Eau. Acide mannitique.

Distillée dans un courant d'anhydride carbonique en présence d'une solution très-concentrée d'acide iodhydrique, la mannite se transforme en iodure d'hexyle $C^6H^{13}I$ d'après l'équation

$$C^6H^{14}O^6 + 11\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right) = 6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C^6H^{13}\\I\end{matrix}\right\} + 5\left(\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}\right)$$

Mannite. Acide iodhydrique. Eau. Iodure d'hexyle. Iode.

Cette réaction tout à fait identique avec celle qui transforme la glycérine en iodure de propyle, fixe définitivement la formule de la mannite et rend inacceptable la formule $C^5H^7O^5$ que lui donnaient certains chimistes.

En présence de la levûre de bière, la mannite ne fermente pas ; si l'on maintient sa solution à 40°, après l'avoir mêlée avec de la craie et du fromage blanc, du tissu pancréatique ou de l'albumine, la fermentation a lieu ; il se dégage de l'hydrogène et de l'anhydride carbonique, et il se produit de l'alcool, ainsi que des acides lactique et butyrique. Ces deux acides paraissent être le résultat d'une fermentation concomitante, mais différente de celle qui fournit l'alcool. M. Berthelot affirme que, dans cette dernière, il ne se développe aucun globule de levûre,

Mannitane $C^6H^{12}O^5$. La mannitane, ou premier anhydride de la mannite, peut, suivant M. Berthelot, s'obtenir par trois procédés, qui sont : 1° la saponification des éthers mannitiques ; 2° l'action d'une température de 200° sur la mannite ; 3° l'action d'une température de 100° sur la mannite maintenue en contact avec l'acide chlorhydrique.

Pour saponifier les éthers mannitiques, on peut, soit les chauffer avec l'eau à 240°, soit les chauffer à 100° avec une solution alcaline, soit enfin dissoudre la combinaison que l'on désire saponifier dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique. Dans ce cas, l'alcool s'empare de l'acide de l'éther mannitique et la mannitane devient libre.

Quel que soit le procédé que l'on mette en usage pour la préparer,

la mannitane doit être purifiée par plusieurs dissolutions successives dans l'alcool absolu qui la dissout seule.

La mannitane a pour formule $C^6H^{12}O^5$; elle est liquide et sirupeuse; à 140°, elle émet quelques vapeurs; au contact de l'air, elle absorbe l'humidité et finit par régénérer des cristaux de mannite; cette régénération s'opère bien plus rapidement si l'on chauffe la mannitane, dans un tube scellé, avec de l'eau de baryte.

La mannitane chauffée, dans des tubes scellés, avec des acides, régénère les mêmes combinaisons neutres que la mannite.

En s'appuyant sur ces deux faits, que les mannitanides produisent de la mannitane lorsqu'on les saponifie, et qu'ils se régénèrent au moyen de la mannitane et des acides, M. Berthelot conclut que ce n'est point la mannite, mais bien la mannitane qui est un alcool, et que la mannite n'est qu'un hydrate de cet alcool. Il se base en second lieu sur le nombre de mannitanides qu'un même acide monobasique peut fournir avec la mannitane pour considérer ce corps comme un alcool hexatomique, nous nous sommes déjà étendu sur cette question (p. 111).

Mannide $C^6H^{10}O^4$. Le mannide, ou second anhydride de la mannite, a été obtenu par M. Berthelot comme produit secondaire, dans la préparation de la mannite butyrique.

C'est une substance sirupeuse un peu sucrée, puis amère, soluble dans l'eau et l'alcool.

Le mannide fournit de la mannite dans les mêmes conditions que la mannitane; chauffé avec de l'acide benzoïque, il donne naissance à un composé neutre, soluble dans l'éther, qui paraît être la mannite benzoïque. On n'a pas pu pousser la déshydratation de la mannite au delà du mannide.

Dulcite $C^6H^{14}O^6$ (synonymie : *Dulcose, dulcine*). En 1848, il arriva de Madagascar une substance en petits rognons recouverts de cristaux et dont l'origine botanique est inconnue. De cette substance, Laurent put extraire la dulcite par un procédé fort simple, puisqu'il suffisait de l'épuiser par l'eau bouillante, de filtrer et d'abandonner la liqueur filtrée au refroidissement.

Depuis lors, M. Eichler a donné un procédé pour retirer du *Melampyrum nemorosum* une substance qu'il a nommée mélampyrine, et que M. Gilmer a démontré être identique avec la dulcite de Laurent.

Pour extraire la dulcite du *Melampyrum nemorosum*, on fait une décoction de cette herbe; on y ajoute assez de chaux pour rendre la

liqueur alcaline, et l'on concentre. Arrivé à un degré de concentration assez avancé, on sature la chaux par l'acide chlorhydrique, et même on ajoute un léger excès de cet acide; on évapore encore un peu, et, en laissant refroidir, on obtient la dulcite en cristaux très-blancs.

La dulcite présente une saveur sucrée analogue à celle de la mannite; elle se dissout bien dans l'eau, difficilement dans l'alcool; son point de fusion est situé à 182°; à 275°, elle se détruit en se charbonnant.

La dulcite cristallise en prismes rhomboédriques obliques; elle n'a aucun pouvoir rotatoire; les alcalis bouillants ne l'altèrent pas; les acides se comportent avec elle comme avec la mannite. Traitée par l'acide azotique, elle se convertit en acide oxalique et en acide mucique. D'après M. Carlet, il se produit en outre une certaine quantité d'acide paratartrique. Ce dernier fait semble indiquer qu'elle n'est inactive sur la lumière polarisée que par compensation.

Avec la chaux et la baryte, la dulcite donne des combinaisons analogues à celles que fournit la mannite dans les mêmes circonstances; elle est également précipitée par l'acétate de plomb ammoniacal.

En présence de la levûre de bière, la dulcite ne fermente pas. Si on la mêle avec de la craie, du fromage blanc et de l'eau, et si l'on abandonne le tout à 40°, il se produit de l'hydrogène, de l'anhydride carbonique, de l'alcool, de l'acide butyrique et de l'acide lactique.

Sous l'influence de la chaleur, la dulcite peut perdre une molécule d'eau, et donner la dulcitane, que l'on isole en la dissolvant dans l'alcool; d'ailleurs la dulcitane peut s'obtenir de la dulcite par tous les procédés qui permettent d'obtenir la mannitane de la mannite. La formule de la dulcitane est $C^6H^{12}O^5$.

Abandonnée à l'air libre, la dulcitane, qui est sirupeuse, se transforme en cristaux de dulcite. Chauffée avec les acides, elle s'y combine et donne les mêmes composés neutres que la dulcite (dulcitanides).

En somme, la dulcite diffère de la mannite par sa forme cristalline, par son point de fusion situé à 182° et non à 165°, et par sa propriété de donner de l'acide mucique lorsqu'on l'oxyde. L'isomérie de la mannite et de la dulcite se continue dans les dérivés de ces deux corps.

ÉTUDE DES GLUCOSES.

Glucose $C^6H^{12}O^6+aq$. La glucose est extrêmement répandue. On la rencontre pure dans l'urine des diabétiques ; et dans le miel et le sucre interverti, à l'état de mélange avec la lévulose. On peut l'obtenir par le dédoublement de certains principes organiques, tels que la salicine et l'arbutine, ou par l'action des acides étendus ou de la diastase sur l'amidon. La cellulose peut également se transformer en glucose sous l'influence des acides.

La gélatine traitée par l'acide sulfurique étendu et bouillant, et la chondrine soumise à l'action de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, donnent également un sucre de la famille des glucoses, mais on ignore encore si ces sucres sont identiques avec la glucose ordinaire.

On peut extraire la glucose soit du miel ou du sucre interverti, soit de l'urine des diabétiques, soit enfin, et c'est là le procédé le plus usité, la préparer au moyen de l'amidon.

Lorsque le miel ou le sucre interverti sont abandonnés à eux-mêmes pendant un certain temps, la glucose s'y dépose en cristaux. Si l'on traite alors la masse par de l'alcool froid, celui-ci enlève la lévulose qui surnage, et la glucose reste à peu près pure.

Pour extraire la glucose de l'urine des diabétiques, on concentre le liquide au point d'amener la cristallisation de ce sucre. On lave les cristaux à l'alcool froid, puis on les redissout dans l'eau, et on les soumet à une nouvelle cristallisation.

Dans les cas de beaucoup les plus fréquents, toutes les fois qu'on a pour but non point d'extraire la glucose pour la reconnaître et l'analyser, mais bien de préparer ce corps, on a recours à l'action que les acides ou la diastase exercent sur l'amidon.

Veut-on faire usage de la diastase, on chauffe à 70° un mélange d'eau d'amidon et d'orge germée jusqu'à ce que la liqueur ne bleuisse plus par l'iode, puis on filtre et l'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. La glucose cristallise au bout de quelque temps.

Lorsqu'on veut faire usage des acides, on fait un mélange d'amidon et d'acide sulfurique étendu, et l'on chauffe au moyen d'un courant de vapeur jusqu'à ce que la liqueur ne bleuisse plus par l'iode et ne précipite plus par l'alcool. Lorsqu'on a atteint ce premier résultat, on sature le liquide par le carbonate de chaux.

on le filtre, on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse, et on l'abandonne à la cristallisation.

On peut substituer la cellulose à l'amidon : il faut d'abord dissoudre la cellulose dans l'acide sulfurique concentré, puis étendre d'eau, saturer une partie de l'acide, et achever l'opération, en chauffant pendant une douzaine d'heures à 100°.

La transformation de l'amidon en glucose mérite de fixer notre attention. Longtemps on a cru que c'était là un fait de simple hydratation ; on pensait que l'amidon $C^6H^{10}O^5$ se transforme en dextrine par une simple modification isomérique, et que la dextrine absorbe ensuite une molécule d'eau H^2O pour se transformer en glucose. Mais il résulte d'un travail très-important, publié récemment par M. Musculus, qu'en réalité les choses ne se passent point ainsi. La diastase opère le dédoublement de l'amidon en glucose et dextrine, et le phénomène est comparable à la saponification par l'eau des éthers ou des corps gras. Lorsque le dédoublement de l'amidon est complet, la dextrine peut, à son tour, être partiellement saccharifiée. Par la diastase, cette saccharification est toujours incomplète. Avec les acides, les phénomènes sont identiques, à cette différence près que la saccharification de la dextrine formée d'abord est beaucoup plus facile.

La glucose est très-soluble dans l'eau, quoiqu'elle s'y dissolve avec moins de facilité que le sucre de canne. Une partie de glucose exige une partie et tiers d'eau froide pour se dissoudre; elle est également soluble dans l'alcool ordinaire bouillant, moins bien dans l'alcool froid.

Lorsqu'on évapore une solution aqueuse de glucose, elle prend l'état sirupeux avant de cristalliser, et ce n'est qu'après un repos assez long que les cristaux se déposent.

Cristallisée, la glucose se présente sous la forme de mamelons, de choux-fleurs mal définis. Ces cristaux contiennent une molécule d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 70° ou à 80°, après avoir subi la fusion aqueuse.

La glucose est dextrogyre, son pouvoir rotatoire moléculaire est égal à + 56°.

La glucose sèche peut être portée jusqu'à la température de 120° ou même de 130° sans s'altérer. A 140°, elle perd de l'eau et se transforme en caramel. Si l'on continue à chauffer, elle donne les mêmes produits de décomposition que le sucre de canne.

Si l'on fait bouillir pendant longtemps la glucose avec des acides sulfurique ou chlorhydrique étendus, elle s'altère en donnant des composés acides et ulmiques. Lorsque cette décomposition s'opère au contact de l'air, il se produit en outre de l'acide formique.

L'acide sulfurique concentré et froid transforme la glucose en un acide copulé sans la charbonner.

Les bases alcalines ou alcalino-terreuses se combinent facilement avec ce sucre, mais ces combinaisons sont très-instables, et se détruisent à la température de l'ébullition. On les obtient en dissolvant dans la solution glucosique la base dont on désire obtenir le glucosate, puis on précipite par l'alcool. On a pu obtenir ainsi : le glucosate de baryte $(C^6H^{12}O^6)^2(BaO)^5 + 2$ aq, et le glucosate de chaux $(C^6H^{12}O^6)^2(CaO)^5 + 2$ aq.

L'oxyde de plomb donne avec la glucose un composé qui répond à la formule :

$$\left.\begin{array}{c} C^6H^{6\,VI} \\ C^6H^{6\,VI} \\ Pb^5 \\ H^6 \end{array}\right\} O^{12}$$

La solution de la glucose réduit à chaud le tartrate cupro-potassique, et à froid le mélange de potasse et de sulfate de cuivre.

La glucose se combine avec le chlorure de sodium; il se produit un composé cristallisé, dont la formule est $(C^6H^{12}O^6)^2NaCl + aq$.

Lorsqu'on fait bouillir la glucose avec du bioxyde de plomb, on observe un dégagement d'anhydride carbonique, tandis qu'il se produit du formiate et du carbonate de plomb.

Le chlore et les perchlorures détruisent la glucose en la charbonnant.

Enfin, les acides butyrique, acétique, stéarique, benzoïque, chauffés pendant cinquante ou soixante heures entre 100° et 120° avec la glucose, s'y combinent en éliminant de l'eau, et donnent des corps neutres analogues aux corps gras et aux mannitanides : ce sont les glucosides de M. Berthelot.

Lévulose $C^6H^{12}O^6$. La lévulose se trouve mêlée à la glucose dans le sucre de canne interverti, le miel et le sucre de fruits acides; on peut l'extraire de ces mélanges par un procédé fort simple que nous devons à M. Dubrunfaut. Il consiste à dissoudre 10 grammes de sucre de canne interverti dans 100 grammes d'eau, et à ajouter à la solution 6 grammes de chaux éteinte. Au bout de

quelque temps, le tout se prend en une bouillie épaisse qu'on exprime avec une bonne presse. La partie solide est le sel calcaire de la lévulose. La totalité de la glucose reste en solution. Ce sel calcaire, délayé dans l'eau et décomposé par un courant d'anhydride carbonique, fournit la lévulose pure ; il ne reste qu'à filtrer la solution et à l'évaporer.

On obtient plus rapidement la lévulose à l'état de pureté en saccharifiant, par les acides étendus, l'inuline, principe isomérique avec l'amidon, que renferment les racines d'aunée, de dalhia, de colchique et de topinambour.

La lévulose est sirupeuse, déliquescente et incristallisable. Elle se dissout avec la plus grande facilité dans l'eau et l'alcool ordinaire, plus difficilement dans l'alcool absolu. Sa saveur est beaucoup plus sucrée que celle de la glucose.

Son pouvoir rotatoire est lévogyre et égal à — 106 à 15°, mais il varie beaucoup avec la température; c'est ainsi qu'à 90° il diminue de moitié et devient égal à — 53.

La glucose ayant, au contraire, un pouvoir rotatoire qui ne varie pas avec la température, on doit retrouver les variations du pouvoir rotatoire de la lévulose dans le sucre interverti, qui est un mélange à poids égaux de glucose et de lévulose. Et, en effet, le sucre interverti, dont le pouvoir rotatoire est de — 25 à 15°, devient moitié moindre à 52°, s'annule à 90°, et change de signe au-dessus de cette température.

Au-dessus de 100°, la lévulose commence à s'altérer en donnant les mêmes produits de décomposition que la glucose; elle forme avec la chaux un composé insoluble dont la formule est : $(C^6H^{12}O^6)^2(CaO)^3$.

La lévulose s'altère plus facilement que la glucose sous l'influence des acides ou de la chaleur; mais elle résiste mieux à l'action des ferments ou des alcalis. On a utilisé sa plus grande résistance à l'action des ferments pour la préparer : si, pendant le cours d'une fermentation, on prend de temps à autre le pouvoir rotatoire de la liqueur, on s'aperçoit qu'au bout d'un certain temps la déviation vers la gauche atteint un maximum et diminue ensuite; en arrêtant la fermentation à ce dernier moment, on constate que toute la glucose est détruite et que la liqueur ne contient plus que de la lévulose.

Maltose $C^6H^{12}O^6$. Lorsqu'on a obtenu la glucose par la diastase

et l'amidon, le produit a un pouvoir rotatoire de même sens, mais triple de celui de la glucose ordinaire. Par l'action prolongée des acides étendus, la maltose se transforme en ce dernier sucre. Du reste, les différences qui existent entre la glucose et la maltose ne nous paraissent pas suffisantes pour faire de ce dernier sucre une espèce à part. Ce n'est point un isomère, c'est tout au plus un état allotropique de la glucose.

Galactose. $C^6H^{12}O^6$. Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps la lactose avec les acides minéraux étendus, ce corps se transforme en un nouveau sucre très-facilement fermentescible, qui a reçu le nom de *galactose*, et qui a pour formule : $C^6H^{12}O^6$.

La galactose présente les réactions générales des glucoses avec les alcalis et le tartrate cupro-potassique.

Elle cristallise plus facilement que la glucose ; son pouvoir rotatoire est dextrogyre et égal à + 83°,5 ; elle est soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool froid. Son caractère distinctif le plus saillant, c'est que lorsqu'on l'oxyde par l'acide azotique elle fournit de l'acide mucique.

Mannitose $C^6H^{12}O^6$. Nous avons déjà dit que lorsqu'on oxyde la mannite par le noir de platine, on obtient un mélange d'acide mannitique et d'un sucre directement fermentescible. Pour séparer celui-ci de l'acide mannitique, il suffit de saturer par la chaux, de précipiter par l'alcool, d'évaporer la liqueur filtrée et de la précipiter une seconde fois par l'alcool, après l'avoir amenée à consistance sirupeuse ; on la filtre de nouveau et on l'évapore à siccité.

La mannitose est sirupeuse et incristallisable.

Elle est tout à fait inactive vis-à-vis de la lumière polarisée, elle présente toutes les réactions des autres glucoses.

ALCOOLS POLYGLUCOSIQUES.

Les chimistes n'ont pas réussi, jusqu'ici, à obtenir synthétiquement les alcools polyglucosiques à l'aide de la glucose, ce dernier corps ne présentant pas une suffisante résistance aux réactifs ; mais la nature végétale nous fournit un certain nombre de composés isomères qui répondent tous à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$, et qui représentent évidemment l'alcool diglucosique. Ces corps sont : le sucre de canne ou saccharose (sucre ordinaire); la mélitose, extraite de la manne d'Australie ; la tréhalose, que l'on retire d'une manne de Turquie nommée tréhala ; la mycose, extraite du seigle ergoté ; la mélézitose, qui a été retirée de la manne de Briançon, exsudation

sucrée du mélèze ; la lactose, ou sucre de lait, et la parasaccharose, obtenue en transformant le sucre de canne par un ferment spécial.

Un fait domine l'étude de ces sucres qui ne laisse aucun doute sur leur constitution : ils sont susceptibles de se dédoubler par l'hydratation en deux molécules d'une glucose unique ou de deux glucoses isomériques. Il est évident que si le dédoublement donnait toujours naissance à une seule et même glucose, il serait difficile de s'en rendre compte. Heureusement, plusieurs de ces composés se dédoublent en deux glucoses isomères que l'on peut séparer. L'analogie de propriétés qui existe entre tous ces corps permet, par suite, d'affirmer que les autres subissent le même dédoublement, avec cette seule différence qu'au lieu de produire deux glucoses distinctes, ils produisent deux molécules d'une seule et même glucose.

C'est dans le dédoublement de la saccharose et de la mélitose qu'il se produit deux glucoses différentes. Avec la saccharose, il se forme de la glucose et de la lévulose ; avec la mélitose, il se produit de l'eucalyne et de la glucose. Les ferments qui agissent facilement sur la glucose et n'agissent pas sur l'eucalyne, permettent de séparer ces deux corps. Quant à la lévulose, on la sépare de la glucose en mettant à profit le peu de solubilité du composé qu'elle forme avec la chaux, comparativement au composé calcique de la glucose, qui est très-soluble.

La formule rationnelle qui rend compte du dédoublement du sucre de canne et de ses isomères est :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^{6\,VI} \\ C^6H^{6\,VI} \end{matrix}\right\}\begin{matrix} (OH)^5 \\ O^6 \\ (OH)^5 \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C^6H^{6\,VI} \\ H^6 \end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix} C^6H^{6\,VI} \\ H^6 \end{matrix}\right\}O^6$$

Sucre de canne. Eau. Glucose. Lévulose.

On voit que ces sucres ne sont autres que des alcools diglucosiques provenant de la condensation, en une seule molécule, et avec élimination d'eau, soit de deux molécules d'une même glucose, soit de deux molécules de deux glucoses distinctes.

On voit, de plus, que le sucre de canne et ses isomères sont des alcools dékatomiques. Toutefois, la démonstration expérimentale de ce fait présente de grandes difficultés, à cause de l'extrême instabilité des composés dont il s'agit.

On peut cependant espérer de résoudre ce problème, depuis que M. Schützenberger a réussi à préparer les dérivés acétiques du

sucre de canne de l'amidon et de la cellulose en chauffant pendant quelques minutes ces substances avec de l'anhydride acétique, à une température qui ne dépasse pas celle où cet anhydride entre en ébullition.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX ALCOOLS POLYGLUCOSIQUES.

Sucre de canne ou **saccharose** $C^{12}H^{22}O^{11}$. Le sucre de canne existe dans le jus de la canne à sucre, du sorgho, du maïs, de la betterave, de la carotte, de l'érable. On a cru jusqu'à ces dernières années que les fruits acides n'en contenaient aucune trace, mais M. Buignet a démontré, en 1861 : 1° que la plupart des fruits acides contiennent une partie assez considérable de leur matière sucrée à l'état de sucre de canne; 2° que la partie qui n'est pas à l'état de saccharose, est à l'état de sucre interverti, ce qui démontre, puisque le sucre de canne est le seul qui fournisse du sucre interverti, que la matière sucrée a toujours commencé par être de la saccharose; 3° que ce qui produit l'inversion dans les fruits, ce n'est pas l'acide, mais une substance organique qui joue le rôle de ferment; 4° que, selon toutes les probabilités, le sucre se forme au détriment de l'amidon, et d'une substance de la nature des tannins qui existe dans les fruits.

On retire le sucre de canne de la canne à sucre ou de la betterave. Nous décrirons, seulement d'une manière générale, les procédés d'extraction qui sont tout industriels, et dont les détails ne sauraient trouver place ici. Pour extraire le sucre de la canne, on exprime le suc de cette plante. On le chauffe avec quelques centièmes de chaux (défécation) pour éliminer les substances albuminoïdes qui viennent alors se séparer sous forme d'écume; enfin, on évapore et on fait cristalliser.

Le sucre ainsi obtenu porte le nom de *sucre brut* ou *cassonade;* on le soumet à l'opération du raffinage. Cette opération consiste à dissoudre de nouveau le sucre dans l'eau, à décolorer la dissolution par le noir animal en poudre et le sang de bœuf, et à la faire cristalliser une seconde fois après l'avoir filtrée.

La cristallisation s'opère dans des moules coniques. Quand elle est terminée, on soumet le pain au clairçage; pour claircer le sucre, on fait filtrer du sirop à travers cette substance. Le sirop qui en est

saturé ne peut plus en dissoudre, mais dissout les matières étrangères, et le pain de sucre devient parfaitement blanc.

Le procédé qui sert à extraire le sucre de la betterave est identique avec le précédent, avec cette différence, que lorsqu'on a retiré et déféqué le jus, au lieu de l'évaporer immédiatement, on commence par le filtrer sur du noir animal en grains.

Lorsqu'on veut obtenir le sucre en gros cristaux (sucre candi), on abandonne dans une étuve sa solution aqueuse préalablement évaporée au point de marquer 37° à l'aréomètre.

Si l'on cuit le sirop jusqu'à ce qu'en y plongeant le doigt mouillé et le replongeant immédiatement dans l'eau froide, on enlève une couche qui soit fragile après avoir été détachée et roulée, on obtient le sucre d'orge. En aromatisant ce sucre avec diverses essences, on a le sucre de pomme.

Le sucre de canne est soluble en toute proportion dans l'eau bouillante, et fort soluble dans l'eau froide; ses solutions forment un sirop avant de cristalliser; il est insoluble dans l'alcool absolu et l'éther; l'alcool ordinaire bouillant le dissout un peu.

Le sucre de canne cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, hémiédriques, durs et anhydres. Il a pour densité 1,606. Il dévie à droite la lumière polarisée, et son pouvoir rotatoire moléculaire est égal à + 73°,8; il ne varie pas sensiblement avec la température.

Lorsqu'on chauffe le sucre de canne, il fond à 106° sans s'altérer; mais si l'on prolonge l'action de cette température, il se dédouble en glucose et en lévulosane.

$$\underset{\text{Saccharose.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^{6}H^{12}O^{6}} + \underset{\text{Lévulosane.}}{C^{6}H^{10}O^{5}}$$

On peut extraire ce dernier composé du mélange, en détruisant la glucose par la fermentation et évaporant les solutions. Toutefois, on ne l'obtient jamais pure. Chauffée avec les acides étendus, cette lévulosane donne naissance à de la lévulose.

Si l'on porte la saccharose à une température élevée, il se forme des produits qui ont été désignés sous les noms d'*acide caramélique*, de *caramélan*, etc. Ces produits sont noirs, impossibles à purifier, et paraissent être le résultat d'une condensation moléculaire.

Les acides étendus et bouillants changent le pouvoir rotatoire du sucre de canne, et le transforment en un mélange de glucose et de lévulose, qui a reçu le nom de *sucre interverti*.

Si l'on prolonge l'action des acides étendus bouillants sur le

sucre de canne, et que ces acides soient énergiques, on obtient des composés humoïdes.

Enfin, les acides organiques gras, tels que l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide stéarique, se combinent avec le sucre à 120°, en formant des corps neutres analogues aux corps gras; l'acide tartrique se combine aussi avec la saccharose dans ces conditions. L'acide sulfurique concentré s'échauffe avec le sucre de canne, et la masse noircit. En refroidissant, on peut obtenir un acide conjugué.

L'anhydride acétique bouillant transforme en quelques minutes la saccharose en un éther acétique qui n'a pas encore été analysé.

La saccharose se combine avec la potasse, la baryte, la chaux, etc. Ces composés résistent très-bien à une température de 100°.

Lorsqu'on dissout la chaux dans de l'eau sucrée, il se produit un composé dont la formule est $C^{12}H^{22}O^{11}$, CaO et qui est fort soluble. Sous l'influence de la chaleur, la solution de ce corps se coagule, et il se précipite un nouveau composé, la saccharose tricalcique, dont la formule est $C^{12}H^{22}O^{11}$, $3(CaO)$; mais si on laisse refroidir les liqueurs, tout se redissout.

On a également analysé la saccharose barytique $C^{12}H^{22}O^{11}$,BaO, qui est très-peu soluble dans l'eau. Enfin, en précipitant l'eau sucrée par l'acétate de plomb ammoniacal, on obtient un corps qui a pour formule $C^{12}H^{18}Pb^2O^{11}$.

Tous ces composés, traités par l'anhydride carbonique en présence de l'eau, régénèrent la saccharose pure.

Les dissolutions de saccharose ne réduisent pas le tartrate cupropotassique, néanmoins ce sucre jouit en présence des alcalis d'une certaine action réductrice; c'est ainsi qu'il suffit de faire bouillir de l'oxyde d'argent avec un mélange d'eau sucrée et d'une solution alcaline pour obtenir de l'argent métallique.

Le chlore attaque le sucre à la température de 100°; il se forme des composés noirs mal connus. Les perchlorures agissent de la même manière. Si l'on abandonne à la température ordinaire le sucre de canne avec du brome, la masse devient sirupeuse, et la couleur du brome disparaît. Au bout d'un certain temps, ce liquide noircit et s'altère (*).

Bouilli avec du chlorure de calcium ou d'ammonium, le sucre s'intervertit.

Lorsqu'on soumet le sucre de canne à l'action de la levûre de

(*) J. Vincent, inédit.

bière, il fermente; mais, au préalable, il s'intervertit La fermentation du sucre ne s'accomplit bien que si les liqueurs sont étendues.

Si, au lieu de soumettre le sucre à l'action de la levûre, on abandonne à l'air sa solution aqueuse mêlée de phosphate d'ammoniaque, il se développe un ferment différent de la levûre de bière, qui le transforme également en anhydride carbonique et alcool, seulement l'inversion s'opère avec beaucoup plus de lenteur; quelquefois même elle n'est pas du tout apparente. M. Jodin a remarqué, en outre, que pendant l'été cette fermentation particulière s'accompagne d'une modification isomérique de la saccharose, et produit un nouveau sucre que nous étudierons plus loin sous le nom de *parasaccharose*.

Le sucre de canne est un puissant agent de conservation pour les substances animales et végétales.

Sous l'influence des oxydants, il donne de l'acide oxalique, de l'acide saccharique et de l'acide tartrique.

Sucre interverti. Nous avons dit que le sucre de canne s'intervertit sous l'influence des acides. Le sucre qui prend naissance dans ces circonstances est identique avec celui qui se rencontre dans le miel et dans les fruits acides. Il est incristallisable. Abandonné à lui-même pendant longtemps, il laisse déposer des cristaux de glucose.

Nous avons vu, en nous occupant de la lévulose, comment on pouvait extraire ce dernier corps du sucre interverti. Enfin, nous avons parlé des modifications qu'éprouve son pouvoir rotatoire par la chaleur.

Pour compléter son étude et démontrer complétement que ce sucre est un mélange à poids égaux de glucose et de lévulose, il faut ajouter que, lorsque de la glucose s'est déposée en cristaux dans le sucre interverti, le pouvoir rotatoire de la partie restée liquide est devenu plus fortement lévogyre, mais qu'il suffit de redissoudre la glucose dans la partie liquide au moyen d'une douce chaleur pour rendre au sucre interverti ses propriétés premières.

Mélitose $C^{12}H^{22}O^{11} + 3$ aq. La mélitose a été extraite, par M. Berthelot, de la manne d'Australie : exsudation sucrée produite par certaines espèces d'*Eucalyptus* de Van-Diemen.

On la prépare aisément en traitant cette manne par l'eau, décolorant la solution aqueuse par le charbon animal, faisant cristalliser, comprimant les cristaux dans du papier Josephi, et purifiant le produit par une nouvelle cristallisation.

La mélitose cristallisée répond à la formule $C^{12}H^{22}O^{11} + 3$ aq. A 100°, elle perd 2 aq, et à 130° elle perd le dernier; mais à cette température elle commence à s'altérer; si on la chauffe plus fortement, elle se résout dans les principes qui prennent naissance lorsqu'on les sucres par la chaleur.

La mélitose se dissout facilement dans l'eau; ses solutions ne deviennent pas sirupeuses avant de cristalliser, et ne sont point précipitées par l'alcool. Elles ont une tendance à se couvrir de moisissures.

La mélitose est dextrogyre; son pouvoir rotatoire est égal à + 102°; si l'on chauffe pendant un quart d'heure ce sucre avec de l'acide sulfurique, ce pouvoir rotatoire se modifie; mais il ne change pas de signe, comme cela a lieu pour la saccharose.

La solution aqueuse de baryte n'altère pas la mélitose à 100°, et ce sucre n'exerce pas d'action réductrice sur le tartrate cupro-potassique.

L'acétate de plomb ammoniacal donne un précipité dans les solutions de mélitose.

L'acide chlorhydrique fumant transforme à l'ébullition ce principe sucré en des substances noires indéterminées.

L'acide sulfurique étendu et bouillant communique à la mélitose la propriété de réduire le tartrate double de potasse et de cuivre.

Si l'on évapore, après l'avoir saturée, la liqueur qui contient la mélitose ainsi modifiée, on obtient un sucre sirupeux et incristallisable appartenant à la famille de la glucose.

Chauffée avec l'acide azotique, la mélitose fournit de l'acide mucique et de l'acide oxalique. Ce caractère la différencie nettement du sucre de canne. Enfin, sous l'influence de la levûre de bière, elle fermente, mais ne donne que la moitié de l'alcool et de l'acide carbonique que produirait dans les mêmes circonstances un poids équivalent de sucre de canne. Quand la fermentation est terminée, il reste dans la liqueur un principe sucré non fermentescible, l'eucalyne.

Si, au lieu de soumettre à la fermentation la mélitose, on met à fermenter le produit que ce sucre fournit, lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique étendu, on obtient le même résultat : la moitié seulement de la masse se transforme en anhydride carbonique, alcool, etc., et il reste un poids d'eucalyne égal à la moitié du poids de la matière employée. Ceci tend à prouver que la mélitose, modifiée par les acides, constitue un mélange à équivalents égaux d'euca-

lyne et d'un sucre fermentescible. Si cela est, on peut calculer le pouvoir rotatoire de ce deuxième sucre en connaissant celui de l'eucalyne et de la mélitose modifiée; or, un pareil calcul donne pour ce nouveau sucre un pouvoir rotatoire à peu près égal à celui de la glucose ordinaire.

Ainsi, comme le sucre de canne, la mélitose paraît avoir un groupement complexe, et contenir les éléments de deux autres sucres plus simples.

Tréhalose $C^{12}H^{22}O^{11} + 2$ aq. La tréhalose a été extraite, par M. Berthelot, d'une manne venue de Turquie, et qui porte le nom de *tréhala*.

Pour préparer ce principe sucré, on épuise le tréhala par l'alcool bouillant. La tréhalose cristallise parfois lorsque la liqueur se refroidit; d'autrefois on est obligé d'évaporer et d'abandonner la solution à elle-même pendant quelques jours pour obtenir des cristaux. Ces cristaux doivent être exprimés avec du papier Joseph, et redissous dans de l'alcool bouillant; on décolore la liqueur par le noir animal; il suffit de l'abandonner au refroidissement, après l'avoir filtrée, pour que la cristallisation s'opère. La tréhalose ainsi obtenue doit être purifiée par une ou deux nouvelles cristallisations dans l'alcool bouillant.

La tréhalose cristallise en octaèdres rectangulaires, durs, croquant sous la dent, et doués d'une saveur sucrée. Ils ont pour formule : $C^{12}H^{22}O^{11} + 2$ aq. A 100°, ils perdent leur eau de cristallisation et sont alors représentés par la même formule que le sucre de canne.

Si l'on chauffé brusquement la tréhalose à 120°, elle peut fondre; mais si on lui fait subir lentement l'action de la chaleur, elle se déshydrate sans fondre, et on peut alors élever la température jusqu'à 180° sans décomposer ce sucre, qui est beaucoup plus stable que la saccharose ou la mélitose.

La tréhalose se dissout facilement dans l'eau, et cette solution devient sirupeuse avant de cristalliser; elle se dissout également dans l'alcool bouillant, quoique à un degré moindre, très-peu dans l'alcool froid, et pas du tout dans l'éther.

La tréhalose est dextrogyre; son pouvoir rotatoire moléculaire est égal à + 220°; il est par conséquent triple de celui du sucre de canne. Il ne varie pas sensiblement avec la température, et il est après vingt-quatre heures ce qu'il était au moment où l'on venait de

faire la dissolution, quand bien même cette dissolution aurait été faite avec de la tréhalose desséchée à 180°.

L'acide sulfurique étendu et bouillant attaque difficilement la tréhalose; en prolongeant l'ébullition pendant quelques heures, on modifie le pouvoir rotatoire de ce sucre, qui devient quatre fois moins actif.

La tréhalose fermente difficilement par l'action directe de la levure de bière; lorsqu'elle a été préalablement modifiée par les acides étendus, la fermentation devient très-facile.

A 100°, la tréhalose n'est altérée ni par la potasse ni par la baryte, et elle ne réduit pas le tartrate de potasse et de cuivre. Ses solutions aqueuses sont précipitées par l'acétate de plomb ammoniacal.

L'acide chlohrydrique fumant noircit la tréhalose à 100°; l'acide sulfurique concentré la charbonne à la même température; quant à l'acide azotique, il l'oxyde avec production d'acide oxalique, mais jamais avec production d'acide mucique.

A 180°, ce sucre se combine aux acides stéarique, benzoïque, acétique et butyrique, et donne naissance à des corps analogues aux glucosides, aux mannitanides et aux corps gras.

Mycose $C^{12}H^{22}O^{11}$. La mycose a été extraite, par M. Mitscherlich, du seigle ergoté. Il épuise par l'eau la substance pulvérisée, précipite la liqueur par le sous-acétate de plomb, filtre et enlève l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré. La solution filtrée de nouveau et évaporée à consistance de sirop épais, laisse déposer des cristaux de mycose, qu'on lave à l'alcool froid, et qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

La mycose se confond avec la tréhalose par toutes ses propriétés, à l'exception de deux :

Elle ne se déshydrate pas entièrement à 100°.

Son pouvoir rotatoire est plus faible que celui de la tréhalose.

Mélézitose $C^{12}H^{22}O^{11}$. La mélézitose a été extraite, par M. Berthelot, de la manne de Briançon, exsudation sucrée produite par le mélèze (*Pinus laryx*).

Pour préparer ce sucre, on traite la manne de Briançon par l'alcool bouillant, et l'on évapore la liqueur à consistance d'extrait. Au bout de quelques semaines, il se dépose des cristaux que l'on exprime et que l'on purifie en les faisant cristalliser de nouveau dans l'alcool bouillant.

Ces cristaux vus au microscope apparaissent comme des prismes

rhomboïdaux obliques. Leur saveur est sucrée, mais bien moins que celle du sucre de canne; ils possèdent une certaine quantité d'eau de cristallisation qui n'a pu être déterminée, parce qu'ils sont très-efflorescents. Desséchés à 110°, ils répondent à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$.

La mélézitose fond aux environs de 140°, et au-dessous de 200° elle se détruit en donnant les mêmes produits de décomposition que les autres sucres; elle est très-soluble dans l'eau, d'où elle ne se dépose qu'après que les dissolutions sont devenues sirupeuses; elle se dissout aussi un peu dans l'alcool bouillant, très-peu dans l'alcool froid, et pas du tout dans l'éther.

La mélézitose est dextrogyre; son pouvoir rotatoire est égal à +94°,1. Sous l'influence des acides étendus, et particulièrement de l'acide sulfurique, ce pouvoir rotatoire se modifie et devient égal à celui de la glucose ordinaire. Cette modification exige environ une heure pour se produire; elle est donc plus lente qu'avec le sucre de canne, et plus rapide qu'avec la tréhalose. Il est à remarquer que, pendant que l'action des acides dédouble le sucre de canne et la mélitose en deux glucoses différentes, cette même action paraît avec la tréhalose et la mélézitose ne produire qu'un sucre unique.

La mélézitose est susceptible de subir la fermentation alcoolique, mais d'une manière lente et difficile. Au contraire, la fermentation se produit très-facilement, si l'on a soin de faire précéder l'action de la levûre de bière, de celle des acides étendus et bouillants.

Les alcalis n'altèrent point la mélézitose à 100°, et le tartrate cupro-potassique n'est point réduit par elle. L'acide sulfurique carbonise à froid cette matière sucrée, et l'acide chlorhydrique la brunit très-vite à la température de l'ébullition.

Sous l'influence de l'acide azotique, la mélézitose s'oxyde avec production d'acide oxalique, mais on n'observe jamais dans cette réaction la production de l'acide mucique.

Lactose $C^{12}H^{22}O^{11}$ + aq. La lactose n'a été trouvée jusqu'ici que dans le lait des mammifères, on l'en retire en coagulant le caséum que contient ce liquide par une petite quantité d'acide sulfurique. On filtre, on évapore, et l'on fait cristalliser. Les cristaux doivent être redissous dans l'eau, et leur dissolution décolorée par le noir animal, puis soumise de nouveau à la cristallisation.

Le sucre de lait cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, d'une densité de 1,53. Il est dur, transparent, craque sous la dent, et ne présente qu'une saveur très-faiblement sucrée; il se dissout à froid

dans 6 parties d'eau avec production de chaleur, et à la température de l'ébullition dans 2 1/2 parties du même liquide.

L'alcool froid et l'éther ne le dissolvent pas. Les cristaux de lactose desséchés à 100° répondent à la formule $C^{12}H^{22}O^{11} + aq$. Si on les chauffe à 150°, ils perdent leur eau de cristallisation, et peuvent alors être représentés par la même formule que le sucre de canne. A cette température, ils commencent, du reste, à s'altérer un peu, et à 170° ils se détruisent complétement.

Le sucre de lait est doué d'un pouvoir rotatoire dextrogyre. Ce pouvoir, rapporté à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ est égal à + 59°,3. Il est plus fort de 3/8 avec les solutions récentes, mais il diminue rapidement pour atteindre ce terme constant.

Lorsqu'on chauffe le sucre de lait avec les acides minéraux étendus, ou avec des acides organiques énergiques, on le transforme en galactose, et son pouvoir rotatoire se trouve modifié.

La lactose se carbonise à 100° sous l'influence de l'acide chlorhydrique fumant et de l'acide sulfurique concentré. L'acide chlorhydrique gazeux se combine à la lactose, en donnant une masse grise d'où l'acide sulfurique le chasse.

Oxydé par l'acide azotique, le sucre de lait fournit de l'acide mucique et de l'acide oxalique. M. Liebig a en outre constaté dans cette réaction la formation de l'acide saccharique et de l'acide tartrique ordinaire.

Traitée par un mélange d'acides azotique et sulfurique, la lactose donne un produit nitré ; ce produit, insoluble dans l'eau, se dissout dans l'alcool, et peut se déposer en cristaux de sa solution alcoolique; il est explosible au-dessus de 100°.

La lactose se combine avec les bases, telles que la soude ou la potasse, dans la proportion de 1 équivalent de sucre pour 3 de base. On prépare ces combinaisons en dissolvant l'alcali dans la solution de sucre de lait et précipitant par l'alcool.

On peut retirer intact le sucre de lait de ces combinaisons obtenues à froid ; mais si l'on chauffe ces dernières à 100°, elles jaunissent et se détruisent à la manière des glucosates.

Lorsqu'on dissout du sulfate de cuivre dans une solution de sucre de lait, et qu'on ajoute de la potasse à la solution, il se forme un précipité qui se dissout de nouveau. Si l'on ajoute une plus grande quantité de potasse, il se produit un dépôt d'oxydule de cuivre ; cette réduction est favorisée par une douce chaleur. La lactose réduit éga-

lement le tartrate cupro-potassique; seulement, si l'on prend des quantités de glucose et de lactose, qui contiennent le même poids de carbone, on remarque que le sucre de lait réduit moins d'oxyde de cuivre que la glucose. Les quantités réduites sont entre elles comme 10 : 7.

Le sucre de lait ne fermente pas en présence de la levûre de bière, mais, en présence des substances animales, une portion se transforme en galactose, qui subit la fermentation alcoolique, tandis que la majeure partie se transforme en acide acétique et butyrique. Selon M. Luboldt, il se produit toujours une certaine quantité d'alcool, lorsque le sucre de lait fermente entre 15° et 20°; mais à mesure que l'acidité se manifeste, la fermentation alcoolique devient moins intense sans toutefois s'arrêter complétement.

La solution du sucre de lait est précipitée par l'acétate de plomb ammoniacal. L'acide tartrique se combine avec la lactose à la température de 100°.

Parasaccharose $C^{12}H^{22}O^{11}$. La parasaccharose n'est autre que le sucre isomérique avec le sucre de canne, dont nous avons mentionné la production dans une fermentation spéciale de la saccharose. Voici les propriétés de ce nouveau sucre :

La parasaccharose est très-soluble dans l'eau sans être hygrométrique; l'alcool à 90° ne la dissout pas sensiblement.

A 100° elle se colore et paraît se décomposer un peu.

Desséchée dans le vide à 15°, elle répond à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$. La parasaccharose est dextrogyre; son pouvoir rotatoire est égal à environ + 108° à 10° : il ne varie pas dans les premiers moments de la dissolution.

La parasaccharose réduit le tartrate cupro-potassique; mais son pouvoir réducteur est inférieur à celui de la glucose et même de la lactose. Des équivalents égaux de ces trois sucres réduisent des quantités d'oxyde de cuivre qui sont entre elles comme 10 : 7 : 5

Comme la lactose, la parasaccharose est donc intermédiaire entre les sucres qui appartiennent franchement à la famille de la saccharose, et ceux qui se groupent autour de la glucose.

La parasaccharose n'est pas modifiée par l'acide sulfurique étendu, à 100°, même après une heure. Au contraire, l'acide chlorhydrique brunit ses solutions, élève son pouvoir réducteur au niveau de celui de la lactose et abaisse son pouvoir rotatoire au niveau de celui de la saccharose.

ANHYDRES DES ALCOOLS POLYGLUCOSIQUES

De même qu'à la lévulose correspond un anhydride connu, la lévulosane, qui en dérive par perte de H^2O, et aux autres glucoses des anhydrides peu connus qui en dérivent de la même manière; de même aux alcools di, tri..., *n* glucosiques doivent correspondre des anhydrides qui en dérivent par élimination de une, deux, trois... *n* molécules d'eau.

Or, si nous établissons les formules qu'auraient les premiers anhydrides des divers alcools polyglucosiques, nous verrons qu'ici, comme pour les anhydrides des glycols et des glycérines condensées, ces formules sont des multiples les unes des autres :

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{6\text{VI}}\left\{(OH^6)\right.} - \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underbrace{C^6H^{6\text{VI}}\left\{\begin{matrix}O''\\(OH)^4\end{matrix}\right. = C^6H^{10}O^5}_{\text{1er anhydride glucosique.}}$$

$$\underset{\text{Alcool diglucosique.}}{\begin{matrix}C^6H^{6\text{VI}}\left\{\begin{matrix}(OH)^5\\O\end{matrix}\right.\\C^6H^{6\text{VI}}\left\{(OH)^5\right.\end{matrix}} - \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underbrace{\begin{matrix}C^6H^{6\text{VI}}\left\{\begin{matrix}O''\\(OH)^5\end{matrix}\right.\\C^6H^{6\text{VI}}\left\{\begin{matrix}O''\\(OH)^5\end{matrix}\right.\end{matrix} = C^{12}H^{20}O^{10}}_{\text{1er anhydride diglucosique.}}$$

$$\underset{\text{Alcool triglucosique.}}{\begin{matrix}C^6H^{6\text{VI}}\left\{\begin{matrix}(OH)^5\\O''\end{matrix}\right.\\C^6H^{6\text{VI}}\left\{\begin{matrix}(OH)^4\\O''\end{matrix}\right.\\C^6H^{6\text{VI}}\left\{(OH)^5\right.\end{matrix}} - \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underbrace{\begin{matrix}C^6H^{6\text{VI}}\left\{\begin{matrix}O''\\(OH)^5\end{matrix}\right.\\C^6H^{6\text{VI}}\left\{\begin{matrix}O''\\(OH)^4\end{matrix}\right.\\C^6H^{6\text{VI}}\left\{\begin{matrix}O''\\(OH)^5\end{matrix}\right.\end{matrix} + C^{18}H^{30}O^{15}}_{\text{1er anhydride triglucosique.}}$$

La formule $C^6H^{10}O^5$ du premier anhydride glucosique est le rapport adopté pour représenter la composition d'une série de corps qui tous peuvent produire de la glucose en s'hydratant.

Ces corps sont les diverses espèces de fécule et l'amidon, que l'on désigne sous le nom général de substances amylacées; l'inuline, la cellulose, la dextrine et les gommes.

Bien qu'ayant une composition constante, la matière amylacée, l'inuline et la cellulose ne cristallisent point et présentent une structure fibreuse ou cellulaire, facilement reconnaissable au microscope. Ce sont des débris d'organes, des corps organisés. La dextrine et les gommes ne présentent plus la structure organisée, mais elles ne pré-

sentent pas encore la structure cristalline; elles servent de type à toute cette classe de substances qui sont susceptibles de former des masses partout homogènes, sans aspect cristallin, et que l'on nomme *corps colloïdaux*.

La formule la plus simple qui puisse exprimer la constitution de ces corps est celle du premier anhydride glucosique $C^6H^{10}O^5$, rien ne démontre cependant que cette formule représente vraiment le poids de leur molécule. Bien plus, leur état organisé ou tout au moins colloïdal paraît prouver que leur molécule correspond à une formule multiple de la précédente. Ces corps seraient donc les premiers anhydrides des alcools polyglucosiques. Ils pourraient aussi être ces alcools eux-mêmes, parce que l'analyse ne saurait décider entre deux formules aussi voisines que celles de l'alcool triglucosique, $C^{18}H^{22}O^{16}$ et celle de son premier anhydride, $C^{18}H^{20}O^{15}$.

Pour déterminer le degré de complication moléculaire des divers corps qui nous occupent, on doit s'appuyer sur ce fait exposé plus haut, que dans la saponification des éthers glucosiques, on peut retirer, pour ainsi dire une à une, les diverses substances qui entrent dans leur composition.

Si donc l'amidon était l'anhydride diglucosique, il devrait, sous les influences hydratantes, se résoudre d'un seul coup en deux molécules de glucose. Mais si l'amidon était l'anhydride triglucosique ou l'alcool triglucosique lui-même, il devrait pouvoir, sous l'influence de réactifs peu énergiques, se dédoubler premièrement en glucose et en alcool ou anhydride diglucosique, lequel, par une action plus énergique, se transformerait ensuite en deux molécules de glucose :

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^{6\,VI} \left\{\begin{array}{l} O'' \\ (OH)^3 \end{array}\right. \\ C^6H^{6\,VI} \left\{\begin{array}{l} O'' \\ (OH)^4 \end{array}\right. \\ C^6H^{6\,VI} \left\{\begin{array}{l} O'' \\ (OH)^5 \end{array}\right. \end{array}\right. + H^2O = C^6H^{6\,VI}(OH)^6 + \left.\begin{array}{l} C^6H^{6\,VI} \left\{\begin{array}{l} O'' \\ (OH)^3 \end{array}\right. \\ C^6H^{6\,VI} \left\{\begin{array}{l} O'' \\ (OH)^5 \end{array}\right. \end{array}\right.$$

1er anhydride triglucosique. — Eau. — Glucose. — 1er anhydride diglucosique.

Or, c'est ce dernier cas que l'on observe. M. Musculus a vu que, lorsqu'on fait agir la diastase sur l'amidon, celui-ci se dédouble en dextrine et glucose. Sous l'influence des acides étendus à la température de 100°, la dextrine se transforme à son tour en glucose. L'amidon doit être, par suite, considéré comme l'alcool ou l'anhydride triglucosique. Lorsqu'on l'hydrate, il donne de la glucose et de

la dextrine qui représente l'anhydride diglucosique, puis celle-ci se résout en deux nouvelles molécules de glucose; l'amidon doit donc être représenté par une des deux formules $C^{18}H^{32}O^{16}$ ou $C^{18}H^{30}O^{15}$.

Quant à cellulose, il est clair que si l'amidon est un produit de condensation, elle doit en être un aussi, puisque sa structure est plus organisée encore. On ignore s'il existe plusieurs espèces de cellulose. Jusqu'ici, on n'en connaît qu'une. Mais on se sert pour la purifier des alcalis et des acides bouillants, et ces moyens pourraient bien ramener à cet état unique des produits beaucoup plus compliqués.

Quoi qu'il en soit, dans la saccharification de la seule cellulose que nous connaissions, on n'a pas observé de dédoublement semblable à celui que subit l'amidon, et l'on ne peut rien présumer sur le degré de condensation de ce corps.

Ces considérations sur l'amidon ou la cellulose, bien que reposant encore sur des hypothèses, sont d'une haute importance. Si les faits qu'elles font pressentir étaient rigoureusement démontrés, ces corps ne seraient plus les générateurs des glucoses, ils seraient engendrés par eux.

Du reste, si les principes immédiats azotés des animaux et des végétaux, tels que les principes albuminoïdes (*voy.* Corps non sériés) et la gélatine, étaient des dérivés ammoniacaux des glucoses, comme certaines expériences le font supposer, les glucoses seraient le foyer de production de toutes les substances organisées, l'élément premier de la vie.

Ces questions sont sans doute fort obscures et ne laissent pas espérer une solution prochaine; mais les hypothèses auxquelles elles donnent lieu se déduisent des faits que nous connaissons avec une logique si ferme, et sont d'une importance telle que j'ai cru devoir les indiquer ici.

Les composés que nous venons de passer en revue comme représentant les classes des alcools tétra, penta et hexatomiques, ont été réunis jusqu'ici sous le nom de sucres. Ainsi, l'érythrite, la mannite, la dulcite, les glucoses, le sucre de canne et ses isomères étaient des sucres. Nous n'avons pas cru devoir conserver cette dénomination générale, qui ne repose sur aucun caractère commun bien déterminé (*).

(*) *Des sucres*, par A. Naquet, chez Savy, libraire-éditeur, rue Hautefeuille, 24. Paris, 1863.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX ANHYDRIDES POLYGLUCOSIQUES.

Cellulose $nC^6H^{10}O^5$. La cellulose forme le squelette des végétaux où elle est souillée de différentes matières incrustantes et de sels minéraux, elle fait également partie de la substance connue sous le nom de chitine qui constitue la peau des animaux annelés.

Les réactions chimiques et la composition de la cellulose sont partout les mêmes, mais il est des propriétés qui dépendent de son état d'agrégation et qui varient selon les végétaux d'où on l'extrait.

Pour préparer la cellulose on se sert du coton, du papier, du vieux linge qui en sont presque exclusivement composés, et on débarrasse ces corps des matières incrustantes qu'ils contiennent encore : à cet effet, on les fait bouillir avec une dissolution faible de potasse, on les lave, puis on les met en suspension dans l'eau, et l'on dirige un courant de chlore à travers le liquide. On les fait bouillir ensuite une seconde fois avec la potasse faible, on les lave avec l'acide acétique, puis avec l'eau bouillante, puis enfin avec l'alcool et l'éther après les avoir au préalable desséchés à 100°; on les considère alors comme de la cellulose pure.

La cellulose pure est blanche; solide; diaphane; insoluble dans l'eau froide, l'alcool, l'éther et les huiles; d'une densité de 1,525 et d'une agrégation variable selon son origine.

La cellulose se dissout dans la liqueur bleue, qu'on obtient en laissant séjourner à l'air des morceaux de cuivre dans l'ammoniaque; l'acide chlorhydrique la précipite de cette dissolution, mais un excès de ce réactif redissout le précipité.

Pure, elle se conserve à l'air; dans le bois et sous l'influence simultanée des substances azotées auxquelles elle est mêlée, de l'air et de l'humidité, elle subit une combustion lente, et se transforme en une substance friable et brune que l'on nomme pourri.

Mise en contact avec l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique concentré, la cellulose se désagrége et se dissout sans se colorer. Si l'on ajoute de l'eau à la liqueur, qu'on sature ces acides par la baryte et qu'on enlève l'excès de baryte par un courant de gaz carbonique, la liqueur filtrée et évaporée laisse un résidu gommeux insoluble dans l'eau, isomère avec la cellulose, et connu sous le nom de dextrine.

L'acide azotique concentré agit sur la cellulose en produisant des

dérivés nitriques. Celui de ces dérivés qui résulte de la substitution la plus avancée répond à la formule $C^{6n}H^{5n}(AzO^2)^{5n}O^{5n}$. Ces produits sont extrêmement explosibles. Celui que l'on prépare à l'aide du coton porte le nom de pyroxyle ou fulmicoton ; on a proposé de le substituer à la poudre à canon, mais il exerce sur les armes une action trop brisante.

Le fulmicoton, selon que la substitution dont il résulte est plus ou moins complète, est soluble ou insoluble dans un mélange d'alcool et d'éther. Quand il y est soluble, il donne un produit épais qui adhère sur les substances avec lesquelles on le met en contact, et auquel on a donné le nom de collodion, le collodion est employé en médecine pour rapprocher et réunir les lèvres d'une plaie, on s'en sert en photographie pour fixer les substances impressionnables à la surface du verre.

Selon M. Béchamp, la cellulose nitrique se réduit à l'état de cellulose ordinaire, lorsqu'on la soumet à l'action des agents réducteurs. Distillée en vase clos avec de la potasse humectée d'eau, la cellulose donne de l'hydrogène et de l'esprit-de-bois ; avec la potasse fondue, elle produit de l'oxalate potassique.

La cellulose pure ne se colore pas sous l'influence de l'iode, mais elle se colore en bleu par ce réactif, lorsqu'on lui a fait d'abord subir un commencement de désagrégation au moyen de l'acide sulfurique concentré.

La cellulose se dissout dans l'anhydride acétique bouillant en donnant un éther composé non encore analysé.

Matière amylacée $nC^6H^{10}O^5$. On trouve cette substance déposée en grains dans certaines parties des plantes : c'est surtout dans le périsperme et les cotylédons des grains qu'on la rencontre. Dans le commerce, on désigne sous le nom de fécule la matière amylacée extraite des pommes de terre, et sous le nom d'amidon celle qu'on extrait de la farine des céréales. On vend aussi certaines fécules exotiques connues sous les noms d'arrow-root, de sagou, de tapioca, etc.

Pour extraire la fécule contenue dans les pommes de terre, on rape ces tubercules, et l'on dirige un filet d'eau sur la pulpe placée sur un tamis ; la fécule entraînée par l'eau arrive avec elle dans un récipient au fond duquel elle se dépose. On décante l'eau qui surnage ce dépôt, on la lave deux ou trois fois avec de la nouvelle eau et on la fait sécher.

Dans les laboratoires, pour obtenir la fécule tout à fait pure : on la

fait bouillir avec de l'alcool tenant en dissolution 0,001 de potasse caustique afin d'éliminer une petite quantité de matière grasse, et finalement on la lave à l'alcool et à l'eau et on la dessèche.

L'amidon de blé s'extrait aujourd'hui d'une manière analogue, on met la farine en pâte en la délayant dans l'eau, et l'on soumet la pâte placée sur un tamis à l'action d'un filet d'eau. Autrefois on faisait fermenter la pâte, les matières azotées devenaient solubles, et il suffisait pour obtenir l'amidon de laver à grande eau le résidu de la fermentation. Cette méthode donnait moins de produit que la méthode actuelle, et avait l'inconvénient de faire de l'amidonerie un art insalubre à cause des émanations fétides qui s'exhalaient pendant la fermentation.

La matière amylacée constitue une véritable matière organisée ; vue au microscope, elle apparaît formée de petits grains. Ces grains sont composés de couches intimement superposées, distinctes entre elles par leurs densités propres et symétriquement disposées autour d'un point de la superficie du globule que l'on a nommé le *hile* ou l'*ombilic*.

La grosseur des grains amylacés diffère considérablement, selon la plante d'où ils sont extraits; leur forme varie aussi. Lorsqu'on les examine au microscope, on peut, le plus souvent, en indiquer la provenance en examinant avec soin cette forme, et en mesurant leur diamètre.

La matière amylacée est insoluble dans l'eau froide, à chaud l'eau la pénètre ; ses globules se gonflent et elle se convertit en une matière gélatineuse connue sous le nom d'empois bouilli ; délayé dans l'eau et filtré, cet empois donne une liqueur qui bleuit l'iode. Par suite on avait cru la matière amylacée désagrégée soluble dans l'eau. M. Payen a montré qu'il n'en est rien. Ce phénomène est dû uniquement à ce que la substance amylacée traverse les filtres. Si on plonge en effet des bulbes de jacinthe dans une telle liqueur, l'eau seule les pénètre par endosmose, et l'amidon vient se déposer sur eux à l'état solide.

Les acides étendus désagrégent complétement les diverses espèces de fécules, et les transforment en une substance gommeuse soluble connue sous le nom de dextrine, la même qui se produit par la désagrégation de la cellulose. La même transformation de la matière amylacée s'effectue aussi sous l'influence unique d'une température de 160°.

Certaines substances albumineuses en décomposition, comme la diastase qui se trouve dans l'orge germé, produisent la même métamorphose lorsqu'on les chauffe à 70° avec de l'eau et de l'amidon; dans ce cas, la matière amylacée paraît se dédoubler nettement en glucose et dextrine.

L'acide sulfurique concentré broyé avec de la matière amylacée donne un acide copulé, c'est-à-dire qui renferme les éléments des deux corps mis en présence diminués d'une ou de plusieurs molécules d'eau; à chaud, ce mélange se charbonne. L'acide azotique d'une densité de 1,5 dissout l'amidon; de l'eau versée dans cette solution donne un précipité blanc connu sous le nom de xyloïdine, et qui n'est autre qu'un dérivé nitrique répondant à la formule $[C^6H^9(AzO^2)O^5]^n$.

L'empois d'amidon mêlé avec de l'eau et des matières albuminoïdes subit les fermentations lactique et butyrique.

Comme le sucre de canne et la cellulose, l'amidon se dissout dans l'anhydride acétique, et donne des éthers acétiques que l'on n'a point encore analysés.

Dextrine $(C^6H^{10}O^5)^n$. La dextrine est un produit de désagrégation des diverses espèces d'amidon ou de cellulose. Nous avons déjà vu comment on peut l'obtenir au moyen de ces divers produits.

C'est un corps gommeux soluble dans l'eau à laquelle elle communique la propriété d'être visqueuse. Sa solution dévie fortement vers la droite le plan de polarisation de la lumière, c'est de là que lui est venu son nom. Elle est absolument insoluble dans l'alcool qui la précipite même de sa solution aqueuse. L'iode ne la colore pas.

Lorsqu'on ajoute un peu d'hydrate potassique, puis quelques gouttes d'une solution étendue de sulfate de cuivre à une solution de dextrine, le mélange devient blanc; à 85°, il laisse déposer du sous-oxyde de cuivre cristallin de couleur rouge. Cette réaction distingue nettement la dextrine de la gomme.

La solution aqueuse de la dextrine n'est précipitée, ni par l'acétate, ni par le sous-acétate de plomb, mais par l'addition de l'ammoniaque, il se précipite un composé plombique qui contient $(C^6H^{10}O^5,PbO)^n$.

Maintenue pendant plusieurs heures en ébullition avec les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus, la dextrine absorbe les éléments de l'eau et se convertit en glucose.

$$\underset{\text{Dextrine.}}{(C^6H^{10}O^5)^n} + \underset{\text{Eau.}}{nH^2O} + \underset{\text{Glucose.}}{nC^6H^{12}O^6}$$

APPENDICE AUX ALCOOLS HEXATOMIQUES

Saccharimétrie. La saccharimétrie a pour objet : 1° de déterminer si un corps contient du sucre de canne ou un sucre de la famille des glucoses; 2° de reconnaître si le sucre de canne est mélangé de glucose; 3° de doser ces principes lorsqu'ils sont seuls et lorsqu'ils sont réunis.

On reconnaît facilement le sucre de canne ou la glucose, en soumettant à l'action de la levûre de bière la liqueur qui les contient. On constate qu'il se forme de l'alcool et de l'anhydride carbonique.

On reconnaît aussi directement la glucose au moyen des réactifs dont nous allons parler, et à l'aide desquels on met également en évidence le sucre de canne, après l'avoir interverti par l'acide sulfurique étendu et bouillant, ou par l'acide chlorhydrique.

Si l'on veut constater la présence de la glucose, seule ou mêlée à du sucre de canne, il faut avoir recours à l'un des procédés suivants.

En faisant bouillir la solution sucrée avec de la potasse ou de la soude, une coloration brune de cette solution annonce la présence de la glucose.

Il vaut mieux employer le tartrate double de potasse et de cuivre en solution alcaline. Ce réactif n'est pas attaqué à l'ébullition par le sucre de canne; tandis que, dans ces conditions, la glucose ou le sucre interverti en précipitent du sous-oxyde de cuivre de couleur rouge. Ce réactif est très-sensible.

On a également conseillé l'emploi du dichromate de potasse. Sous l'influence de ce composé, la solution du sucre de canne verdit pendant qu'on laisse refroidir le mélange fait à l'ébullition. La solution de la glucose ne prend, dans ce cas, aucune teinte verte. Il suffit même qu'un sucre de canne renferme un tiers de son poids de glucose pour qu'il cesse de manifester la teinte verte qui le caractérise. Au-dessous d'un tiers, la glucose n'empêche plus cette coloration d'apparaître, mais son intensité est plus faible qu'elle ne serait si le sucre était pur.

La partie la plus importante de la saccharimétrie est le dosage du sucre et de la glucose. Les procédés de dosage sont basés soit sur les propriétés chimiques, soit sur les propriétés physiques de ces corps.

Procédés chimiques. A. *Fermentation.* Ce moyen d'analyse n'est plus en usage, et n'est pas exact. Il consistait à faire fermenter un

poids connu de sucre pur, et à mesurer l'anhydride carbonique formé, ou à apprécier la quantité d'alcool au moyen de l'alcoomètre centésimal. On faisait ensuite fermenter la matière à analyser, et l'on déduisait le poids du sucre du volume d'anhydride carbonique, ou du poids d'alcool qu'elle fournissait.

Lorsque la matière renfermait à la fois de la glucose et du sucre, on appréciait d'abord le poids du mélange par une première fermentation, puis on détruisait la glucose par une ébullition de quelques minutes avec un alcali ; une deuxième fermentation donnait alors le poids du sucre de canne, et l'on déterminait celui de la glucose pardifférence.

B. *Procédé de M. Barreswil.* Aujourd'hui on préfère le procédé de M. Barreswil. Ce procédé est basé sur la réduction des solutions alcalines des sels de cuivre par la glucose. On fait une solution avec 40 grammes de sulfate de cuivre pur cristallisé, 600 ou 700 grammes de lessive de soude caustique d'une densité de 1,12, et 160 grammes de tartrate neutre de potasse dissous dans un peu d'eau. On verse peu à peu la solution cuivrique dans la liqueur alcaline, et l'on étend le mélange d'un volume d'eau suffisant pour lui faire occuper 1154,4 centimètres cubes, à la température de 15°.

Pour titrer cette liqueur, on intervertit un certain poids de sucre candi ; on place la solution, après en avoir mesuré le volume, dans une burette graduée, et on la verse ensuite goutte à goutte dans un petit ballon contenant 10 centimètres cubes de la liqueur cuivrique additionnés de 40 centimètres cubes d'eau distillée et portés à l'ébullition. Il se forme un précipité jaune d'abord, puis rouge, qui gagne le fond du vase. On arrête l'opération quand la liqueur cuivrique est décolorée, et de la quantité de liquide sucré employé on déduit le poids de sucre qui correspond à 10 centimètres cubes de cette liqueur. Ordinairement, quand la liqueur a été préparée avec les proportions que nous avons indiquées, 10 centimètres cubes correspondent à 0,050 de glucose sèche.

La liqueur d'épreuve une fois dosée, rien n'est plus facile que de déterminer la quantité de sucre qu'un liquide contient, pourvu qu'il ne contienne pas en même temps d'autres corps capables de réduire le tartrate cupro-potassique. Il suffit d'examiner, par une opération identique avec la précédente, combien il faut employer de ce liquide sucré pour décolorer un volume connu du réactif ci-dessus.

Si l'on avait à analyser un mélange de sucre de canne et d'un sucre réducteur, on doserait d'abord le sucre réducteur, puis on interverti-

rait le sucre de canne, et l'on ferait un nouveau dosage. En retranchant de la quantité totale de sucre obtenue dans cette seconde opération la quantité de sucre réducteur donné par la première, on aurait le sucre de canne par différence.

Nous devons, pour être complet, mentionner le procédé de M. Péligot et celui de M. Dubrunfaut.

C. *Méthode de M. Péligot.* M. Péligot conseille de saturer de chaux les liquides sucrés, de doser ensuite cette base par une solution titrée d'acide sulfurique, et de déduire la quantité de sucre de la quantité de chaux. Ce procédé ne donne pas de résultats exacts, parce que le sucrate de chaux dissous dans l'eau ne présente pas une composition constante.

D. *Méthode de M. Dubrunfaut.* Le procédé de M. Dubrunfaut est beaucoup plus exact. Ce chimiste conseille de faire bouillir la liqueur à analyser avec une dissolution titrée de soude caustique. On détermine ensuite la soude restée libre à l'aide d'une solution titrée d'acide sulfurique, ce qui permet de calculer le poids de l'alcali entré en combinaison avec les acides dérivés de la glucose. On déduit de là le poids de ce dernier sucre, le rapport entre le poids de la glucose et celui de la soude transformée en sel neutre ayant été déterminé par une expérience préalable.

Cette première opération terminée, on fait bouillir une seconde portion du liquide à analyser avec de l'acide sulfurique étendu, pour intervertir la saccharose, et sur la matière obtenue on dose de nouveau le sucre réducteur par le même procédé. Il est nécessaire ici de défalquer, du poids de la soude combinée, celle qui a servi à saturer l'acide sulfurique dont la solution était titrée. Le sucre de canne se trouve déterminé par différence.

Saccharimétrie optique. Nous avons déjà vu dans le premier volume de cet ouvrage (page 11) ce qu'on entend par une substance lévogyre et dextrogyre et, d'une manière plus générale, ce qu'on entend par une substance active sur la lumière polarisée.

M. Biot a constaté que quand une substance dévie le plan de polarisation de la lumière, il y a toujours un rapport direct entre 1° la déviation observée, 2° l'épaisseur de la substance, 3° sa densité, 4° son pouvoir rotatoire spécifique. Ce pouvoir spécifique n'est autre que la déviation du plan de polarisation que produirait la substance que l'on observe, si son épaisseur était égale à l'unité, et si sa densité était aussi ramenée à l'unité par une modification convenable de la distance de ses molécules.

Il résulte de la définition ci-dessus que l'on aura le pouvoir rotatoire moléculaire d'une substance de densité connue d et d'épaisseur l, en divisant la déviation observée α, par la densité et par l'épaisseur, comme l'indique l'égalité :

$$(1) \qquad \rho = \frac{\alpha}{dl},$$

dans laquelle ρ est le pouvoir rotatoire spécifique cherché.

Dans une solution, d représente la densité de la substance active dissoute. Cette densité peut être facilement calculée, si l'on connaît le poids de la substance p et le volume de la dissolution v; la substance active occupe, en effet, le même volume que la dissolution entière, et sa densité est donnée par l'équation :

$$(2) \qquad d = \frac{p}{v}.$$

Si nous remplaçons dans l'équation (1) d par sa valeur, il vient :

$$(3) \qquad \rho = \frac{\alpha}{\frac{pl}{v}} = \frac{\alpha v}{lp},$$

équation qui permet de déterminer ρ, lorsque α, v, l, p sont connus. Réciproquement, on pourrait, si ρ était connu, et qu'une des valeurs α, v, l, p fût inconnue, déterminer cette valeur; par exemple, le poids serait donné par l'égalité :

$$(4) \qquad p = \frac{\alpha v}{\rho l}.$$

Appliquons à présent ces données à l'analyse des sucres.

Nous savons que le sucre de canne dévie vers la droite le plan de polarisation de la lumière, et que son pouvoir rotatoire spécifique est égal à + 73,8; si nous avons une dissolution de ce corps, et que cette dissolution observée au polarimètre, dans un tube dont la capacité et la longueur soient connues, donne une déviation $= \alpha'$, nous n'aurons qu'à remplacer dans la formule (4) les valeurs générales α, v, ρ, l par les valeurs trouvées dans l'expérience; en effectuant les calculs, nous aurons le poids du sucre que la dissolution contient.

Supposons maintenant que le sucre de canne soit mélangé avec de la glucose qui, comme lui, tourne à droite; il faudra, pour connaître les quantités respectives de ces deux sucres, déterminer la part qui appartient à chacun d'eux dans la rotation totale.

Pour y arriver, on intervertit le sucre de canne en chauffant la solution pendant quelques minutes à 68° avec 0,1 d'acide chlorhydrique : après quoi, on examine de nouveau la déviation α'' que donne la liqueur. Seulement, comme l'état de dilution de cette dernière a été augmenté par l'addition de l'acide chlorhydrique, il faut remplacer la déviation observée α'' par $\frac{10}{9}\alpha''$.

On a alors toutes les données nécessaires au calcul.

La déviation α', avant l'inversion, était égale à la somme des déviations individuelles x du sucre de canne et y de la glucose. Après l'inversion, $\frac{10}{9}\alpha''$ représentent la déviation y de la glucose ; qui n'a pas varié, diminuée de la rotation vers la gauche, due au sucre interverti. Cette rotation est égale à rx, si l'on admet qu'un poids de sucre de canne déviant de x donne une quantité de sucre incristallisable déviant de rx (r ayant été déterminé par l'expérience).

On peut donc poser les deux équations :

$$\text{Avant l'inversion, } x + y = \alpha',$$

$$\text{Après l'inversion, } y - rx = \alpha'' \times \frac{10}{9},$$

qui suffisent à la détermination des deux inconnues.

Si, au lieu d'être mêlé à la glucose, le sucre de canne était mêlé à du sucre interverti qui tourne à gauche, les équations ci-dessus prendraient la forme suivante :

$$\text{Avant l'inversion, } x - y' = \alpha';$$

$$\text{Après l'inversion, } y' + rx = \alpha'' \times \frac{10}{9}.$$

y' représente la déviation qui provient du sucre interverti. Comme le pouvoir rotatoire de ce dernier sucre varie beaucoup avec la température, M. Clerget a construit des tables de correction qui permettent d'opérer à quelque température que ce soit.

Actuellement on remplace souvent l'appareil de M. Biot par celui de M. Soleil. Ce saccharimètre, que je ne décrirai pas, porte avant le prisme analyseur un double quartz formé de deux lames de quartz, l'une lévogyre et l'autre dextrogyre. Ces lames sont toutes deux taillées en biseau, et en faisant monter ou descendre l'une d'elles, on diminue où l'on augmente l'épaisseur qu'elle offre aux rayons lumineux. Quand elles sont au même niveau, ces deux lames se compen-

sent exactement; si alors on place convenablement le prisme analyseur, on amène une teinte qui sert de point de comparaison et qui a reçu le nom de *teinte sensible*.

Quand on veut faire usage de l'appareil, on le prend exactement compensé et à la teinte sensible, et l'on place sur le trajet du rayon lumineux le tube qui contient la substance. La teinte sensible est alors détruite, et, pour la ramener, il faut diminuer l'épaisseur de la lame de quartz de même rotation que la matière examinée. Une échelle munie d'un vernier indique en centièmes de millimètre la diminution d'épaisseur; d'où l'on déduit la proportion de sucre qui se trouve dans la dissolution. La quantité de sucre qui, dans un tube de longueur et de capacité déterminées, correspond à une certaine épaisseur de quartz, est préalablement connue par l'expérience.

Lorsque le procédé saccharimétrique que nous venons de décrire peut être appliqué, il est le plus exact de tous. Malheureusement, la présence de substances étrangères actives ou la coloration des liqueurs à essayer en rendent souvent l'emploi incertain ou impossible. Cependant on peut se préserver, dans la plupart des cas, de l'action fâcheuse de la coloration, en précipitant par l'acétate de plomb, qui entraîne les principes colorants, et en filtrant le liquide après cette précipitation.

MERCAPTANS ET LEURS ÉTHERS PROPREMENT DITS.

En substituant le soufre, le sélénium ou le tellure à l'oxygène, dans les alcools de diverse atomicité, on a des alcools sulfurés, sélénié ou telluriés, que l'on désigne sous le nom de mercaptans, mercaptans séléniés et mercaptans telluriés.

A ces alcools, comme aux alcools ordinaires, correspondent des éthers proprement dits. Ces éthers en dérivent par la substitution d'un radical alcoolique à l'hydrogène typique qu'ils contiennent, c'est ce qui arrive avec les mercaptans monoatomiques; ou par l'élimination de H^2S, c'est ce qui arrive avec les mercaptans diatomiques.

Mercaptans monoatomiques et leurs éthers. Les alcools monoatomiques dont l'oxygène serait remplacé par du tellure ne sont point encore connus; mais on connaît ceux où il est remplacé par du soufre ou du sélénium.

On prépare les mercaptans et les mercaptans séléniés en distillant les sels des éthers sulfuriques acides avec du sulfhydrate ou avec du

sélénhydrate de potasse. On peut remplacer le sel de l'éther sulfurique acide par un éther chlorhydrique ou bromhydrique :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}S$$

Chlorure d'éthyle. Sulfhydrate de potasse. Chlorure de potassium. Mercaptan.

$$\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}Se = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Se$$

Sulfovinate de potasse. Sélénhydrate de potasse. Sulfate neutre de potasse. Mercaptan sélénié.

En substituant au sulfhydrate et au sélénhydrate alcalins un monosulfure, un monoséléniure ou même un monotelluriure, on obtient les sulfures, séléniures et telluriures des radicaux alcooliques, c'est-à-dire les éthers proprement dits des mercaptans, des mercaptans séléniés, et des mercaptans telluriés inconnus :

$$\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}S \qquad \left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}Se \qquad \left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}Te$$

Enfin, en remplaçant les monosulfures par des bisulfures, on donne naissance aux bisulfures $\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}S^2$ des mêmes radicaux.

Les alcools sulfurés attaquent le mercure ; là même est l'origine de leur nom (mercaptan vient de *mercurium captans*). Ce sont des corps fétides dans lesquels le potassium et le sodium développent de l'hydrogène auquel ils se substituent. Ils font la double décomposition avec la plupart des sels métalliques, en donnant des précipités qui résultent du remplacement de leur hydrogène typique par un métal.

Sous l'influence de l'acide azotique les mercaptans fixent trois atomes d'oxygène :

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}S\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5SO^4\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Mercaptan. Oxygène. Acide éthylsulfureux.

Les corps ainsi produits ont été considérés à tort comme des éthers sulfureux acides. Ce sont bien plutôt des acides monoatomiques dont le radical se forme par l'addition du sulfuryle $SO^{2''}$ au radical alcoolique. Ils représentent des acides monobasiques analogues à l'acide propionique, dans lesquels le groupe diatomique CO'' est remplacé par le groupe $SO^{2''}$:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5(SO^{2''})'\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^5(CO''')'\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acide éthylsulfureux. Acide propionique.

On peut encore préparer ces acides par l'oxydation des bisulfures de radicaux d'alcools :

$$2\left[\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}S^2\right] + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 5\left[\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right] + 4\left(\begin{matrix}[CH^3(SO^{2''})]'\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Bisulfure de méthyle. — Eau. — Oxygène. — Acide méthylsulfureux.

Les mercaptans séléniés sont fétides. On les a fort peu étudiés. Leurs propriétés semblent être semblables à celles de leurs congénères sulfurés.

Les séléniures et les telluriures des radicaux alcooliques jouent le rôle de radicaux composés. Ils peuvent s'unir directement au chlore, au brome et à l'oxygène :

$$\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}Se + \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}Se,Cl^2$$

Séléniure d'éthyle. — Chlore. — Chlorure de sélénéthyle.

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}Te\right) + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}Te,O\right)$$

Telluriure d'éthyle. — Oxygène. — Oxyde de telluréthyle.

Leurs oxydes font la double décomposition avec les acides et donnent des sels. Les bibromures et bichlorures de sélénéthyle et de telluréthyle démontrent la tétratomicité du tellure et du sélénium, atomicité dont les perchlorures $SeCl^4$ et $TeCl^4$ nous avaient déjà fourni des preuves.

Tout récemment M. Oefele a reconnu que le sulfure d'éthyle peut aussi se comporter comme un radical diatomique. Lorsque ce corps est chauffé avec de l'iodure d'éthyle et un peu d'eau, il s'unit à cet iodure et forme le composé $(C^2H^5)^3SI$ qui résulte de l'addition directe des éléments de ses composants. L'iode de ce corps peut être remplacé par du chlore, du brome, de l'oxhydryle, etc., et il en résulte une série de composés qui renferment tous le radical monoatomique $(C^2H^5)^3S'$, l'existence d'un tel radical est une preuve de plus en faveur de la tétratomicité du soufre que nous avons été le premier à admettre.

Mercaptans diatomiques et leurs éthers. On obtient les mercaptans diatomiques, c'est-à-dire les glycols sulfurés, en faisant agir les dibromhydrines des glycols sur les sulfhydrates alcalins :

$$C^2H^{4''}\Big\}\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix} + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}S\right) = 2\left(\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\Big\}\right) + C^2H^{4''}\Big\}\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$$

Bromure d'éthylène. — Sulfhydrate de potassium. — Bromure de potassium. — Sulfhydrate d'éthylène (mercaptan éthylénique).

Ils sont imparfaitement connus.

Quant à leurs anhydrosulfides, c'est-à-dire aux sulfures de leurs radicaux, on les prépare en substituant un monosulfure au sulfhydrate alcalin dans l'opération précédente :

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^4''\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Monosulfure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Bromure de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Sulfure d'éthylène.}}{C^2H^4S}$$

Un seul de ces corps est bien connu ; c'est le sulfure d'éthylène, dont l'étude est due à M. Crafts. Ce chimiste a reconnu que ce corps se combine directement au brome, en donnant le bromure $C^2H^4SBr^2$, lequel au contact de l'eau se décompose en acide bromhydrique et oxyde de sulfure d'éthylène.

$$\underset{\text{Bromo-sulfure d'éthylène.}}{C^2H^4SBr^2} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Oxysulfure d'éthylène.}}{C^2H^4SO}$$

On obtient le même oxyde C^2H^4SO en chauffant à 100° le sulfure d'éthylène avec l'acide azotique monohydraté. Il est soluble dans l'eau et cristallisable. La potasse le décompose. A 150° l'acide azotique le transforme en un nouvel oxyde également cristallisable, qui a pour formule $C^2H^4SO^2$. Ce dernier est totalement insoluble dans l'eau ; il se dissout dans l'acide azotique fumant d'où l'eau le précipite ; la potasse le dissout aussi, mais les acides ne le précipitent pas de cette dissolution. Les alcalis paraissent donc le transformer en un corps doué de propriétés nouvelles et faiblement acides.

Mercaptans triatomiques (**glycérines sulfurées**). Ces corps ont été obtenus par l'action des trichlorhydrines glycériques sur le sulfhydrate de potasse. Ils sont encore imparfaitement connus.

PSEUDO-ALCOOLS

Dans les formules que nous avons données pour les alcools, nous avons toujours admis l'existence d'un radical d'une atomicité égale au nombre d'atomes d'hydrogène typique que ces alcools renferment. M. Liebig est le premier qui ait admis la présence de ces radicaux dans les alcools monoatomiques alors les seuls connus. M. Dumas considérait autrement la constitution de ces corps. Il les envisageait comme résultant de l'union de l'eau avec un hydrocarbure analogue à l'éthylène.

L'alcool ordinaire serait exprimé dans ces deux théories par le formules suivantes :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\}O \qquad\qquad C^2H^4\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O$$

Théorie allemande. Théorie de M. Dumas.

La théorie allemande rendant beaucoup mieux compte que l'autr des réactions des alcools, les formules qui s'en déduisent étaien seules employées depuis longtemps ; mais récemment M. Wurtz découvert une classe de composés isomères des vrais alcools, don on ne peut bien comprendre les propriétés qu'en leur attribuant le formules que M. Dumas attribuait jadis aux alcools proprement dits M. Wurtz a donné à ces corps le nom de pseudo-alcools.

Non-seulement on connaît des pseudo-alcools isomères des alcools mais aussi des pseudo-glycols isomères des glycols ; et probablemen pour quelque degré d'atomicité que ce soit, les deux séries parallèle existent.

Préparation. 1° Toutes les fois que l'on applique le deuxièm procédé général de préparation des alcools monoatomiques à de hydrocarbures autres que l'éthylène et le propylène, on donne nais sance non à un alcool, mais bien à un pseudo-alcool, et cela que l'o se serve de la méthode par les hydracides ou de la méthode par l'a cide sulfurique.

2° En traitant les hydrocarbures tétratomiques C^nH^{2n-2} par l'acid iodhydrique, nous avons vu qu'on les combine soit à une, soit deux molécules d'acide iodhydrique. Si l'on soumet ces dérivé iodhydriques à l'action de l'acétate d'argent et qu'on saponifie par l potasse l'acétate formé, on obtient avec le dérivé mono-iodhydriqu un pseudo-alcool, monoatomique répondant à la formule C^nH^{2n-2},H^2 et avec le dérivé diiodhydrique un pseudo-glycol, $C^nH^{2n-2},2H^2O$.

Propriétés des pseudo-alcools monoatomiques. 1° Lorsqu'on trait un pseudo-alcool monoatomique par l'acide sulfurique concentré il se dédouble en eau et en son hydrocarbure générateur. Dans le mêmes circonstances, les alcools proprement dits produisent u éther sulfurique acide, lequel, saturé par la baryte, donne un se bien cristallisé.

2° Chauffés à 200-250°, les pseudo-alcools se dédoublent en hy drocarbure et eau :

$$\underset{\text{Hydrate d'amylène.}}{C^5H^{10}.H^2O} = \underset{\text{Amylène.}}{C^5H^{10}} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Les alcools vrais résistent très-bien à l'action de la chaleur.

3° Le brome versé dans un pseudo-alcool en sépare de l'eau et s'unit à l'hydrocarbure. Le chlore donne la même réaction, mais il se fait en même temps des produits secondaires.

$$\underset{\text{Hydrate de butylène.}}{C^4H^8,H^2O} + \underset{\text{Brome.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Bromure de butylène.}}{C^4H^8Br^2} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Les alcools ordinaires, au contraire, perdent dans ce cas deux H et donnent des dérivés de substitution du résidu.

4° Le sodium dégage de l'hydrogène auquel il se substitue. Sous ce rapport, les pseudo-alcools se comportent comme les alcools.

5° Traités par l'acide acétique, à chaud et en vases clos, les pseudo-alcools donnent de l'eau, de l'amylène et très-peu de l'éther acétique qui leur correspond.

6° Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique décomposent à froid les pseudo-alcools, en donnant naissance à un chlorhydrate, bromhydrate ou iodhydrate de leur hydrocarbure, et à de l'eau. Ces iodhydrates sont identiques à ceux qui se produisent par l'action directe des hydracides sur les hydrocarbures :

$$\underset{\text{Hydrate d'amylène.}}{C^5H^{10},H^2O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorhydrate d'amylène.}}{C^5H^{10}\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

7° Ces chlorhydrates, bromhydrates ou iodhydrates ont un point d'ébullition inférieur à celui des éthers simples des vrais alcools, éthers avec lesquels ils sont isomères.

8° Les iodhydrates réagissent à froid sur l'oxyde d'argent humide, tandis que les éthers iodhydriques des vrais alcools n'y réagissent qu'à chaud. Ces derniers donnent seulement dans cette réaction un alcool et un peu de son éther. Les iodhydrates, au contraire, donnent le pseudo-alcool, un produit qui est au pseudo-alcool ce que les éthers proprement dits sont aux alcools, et une portion d'hydrocarbure régénéré.

9° L'acétate d'argent ne réagit qu'à chaud sur les éthers iodhydriques des alcools, en formant un éther acétique ; il réagit à froid sur les iodhydrates, en donnant un éther acétique du pseudo-alcool et en régénérant une certaine quantité de l'hydrocarbure.

10° Les iodhydrates se décomposent par la chaleur en acide iodhy-

drique et hydrocarbure. Les éthers iodhydriques des alcools sont infiniment plus stables.

11° Les iodhydrates chauffés avec une solution alcoolique de potasse donnent de l'iodure de potassium, de l'eau et l'hydrocarbure régénéré :

$$\underset{\text{Iodhydrate de butylène.}}{C^4H^8,HI} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\theta} = \underset{\text{Butylène.}}{C^4H^8} + \underset{\text{Iodure potassique.}}{\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\theta}$$

Dans ces conditions, les vrais éthers iodhydriques donnent un éther mixte :

$$\underset{\text{Iodure d'amyle.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Alcool ordinaire.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\theta} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\theta} = \underset{\text{Oxyde d'éthyle et d'amyle.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\theta}$$

$$+ \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\theta} + \underset{\text{Iodure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}}$$

12° Les éthers proprement dits, dérivés des pseudo-alcools, participent des propriétés de ces corps. La chaleur les dédouble et l'acide iodhydrique les transforme en eau et en iodhydrate. Ces caractères les différencient des éthers des vrais alcools.

13° Les oxydants ne donnent avec les pseudo-alcools ni aldéhydes, ni acides. Il se produit des composés moins carbonés, qui, pour la plupart, sont identiques avec ceux qui résultent de l'oxydation directe de l'hydrocarbure que l'hydrate renferme.

14° La densité de vapeur du chlorhydrate d'amylène correspond à deux volumes, comme pour tous les corps bien connus. A une haute température, cette densité correspond à quatre volumes. Dans ce cas, il y a eu décomposition et à l'ouverture du ballon on trouve de l'acide chlorhydrique libre. Néanmoins, pendant le refroidissement, une partie de l'acide et de l'hydrocarbure se recombinent.

Les propriétés des pseudo-alcools monoatomiques correspondant à la formule $C^nH^{2n}\theta$ sont imparfaitement connues. Elles paraissent être analogues aux précédentes.

Propriétés des pseudo-glycols. — Ces propriétés sont moins complétement étudiées que celles des pseudo-alcools. Un seul caractère distingue nettement les pseudo-glycols des glycols proprement dits. Tandis que, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ces derniers échangent seulement $H\theta$ contre Cl et donnent des chlorhydrines, les

pseudo-glycols échangent $2H\Theta$ contre Cl^2 et donnent des dichlorhydrines :

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{10''}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C^5H^{10''}\\H\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta$$

Amyl-glycol. Acide chlorhydrique. Eau. Amyl-glycol chlorhydrique.

$$C^6H^{10},\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + C^6H^{10},\left.\begin{matrix}H^2\\Cl^2\end{matrix}\right\}$$

Dihydrate de diallyle. Acide chlorhydrique. Eau. Dichlorhydrate de diallyle.

Constitution, nomenclature. M. Wurtz admet que dans les alcools ordinaires tous les atomes d'hydrogène, moins ceux qui sont typiques, sont directement unis au carbone, tandis que les atomes d'hydrogène typique sont unis aux atomes d'oxygène qui saturent le carbone par une de leurs affinités. Dans les pseudo-alcools, il en serait de même, seulement il y aurait, dans le radical, des atomes d'hydrogène, égaux en nombre aux atomes d'hydrogène typique, qui seraient plus faiblement unis au carbone que dans les alcools, et par cela même pourraient se détacher facilement. Par conséquent, bien qu'on ne puisse pas considérer les pseudo-alcools comme des combinaisons directes d'eau et d'un hydrocarbure, ces corps se comportent comme s'ils étaient tels. On peut, conformément à cette hypothèse, les représenter par des formules rationnelles analogues à la suivante, que M. Wurtz propose pour le pseudo-alcool amylique : $\left.\begin{matrix}[(C^5H^{10})H]'\\H\end{matrix}\right\}\Theta$.

Le pseudo-glycol diallylique, pour être représenté par une formule semblable devra être écrit : $\left.\begin{matrix}[(C^6H^{10})H^2]''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$.

Comme, tout en ne contenant pas de l'eau toute formée, ces corps se comportent comme s'ils en contenaient, on peut les désigner sous le nom d'hydrates de leur hydrocarbure générateur. Ainsi, le pseudo-alcool amylique sera de l'hydrate d'amylène, le pseudo-glycol diallylique du dihydrate de diallyte, etc. Les éthers simples des pseudo-alcools se nomment iodhydrates, bromhydrates, chlorhydrates, etc., de leurs hydrocarbures.

Jusqu'ici on a préparé les pseudo-alcools suivants :

Le pseudo-alcool butylique. . . . . $\left.\begin{matrix}[(C^4H^8)H]'\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

Le pseudo-alcool amylique. . . . . $\left.\begin{matrix}[(C^5H^{10})H]' \\ H\end{matrix}\right\}O$

Le pseudo-alcool hexylique. . . . . $\left.\begin{matrix}[(C^6H^{12})H]' \\ H\end{matrix}\right\}O$

Le pseudo-alcool diallylique. . . . . $\left.\begin{matrix}[(C^6H^{10})H]' \\ H\end{matrix}\right\}O$

Et le pseudo-glycol diallylique . . . . $\left.\begin{matrix}[(C^6H^{10})H^2]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$

Le pseudo-alcool octyliqué n'a pu être obtenu. Traité par l'oxyde d'argent, l'iodhydrate d'octylène a donné de l'octylène, et à peine des traces d'un produit oxygéné.

Il existe des corps que leurs propriétés semblent rapprocher des pseudo-alcools. Tels sont le camphre de menthe ou menthol $C^{10}H^{20}O$, et les divers hydrates d'essences de térébenthine.

Le menthol $C^{10}H^{20}O$ serait donc un pseudo-alcool de la série $C^nH^{2n}O$; de plus, ce corps refusant de se combiner à l'hydrogène naissant doit être considéré comme saturé.

AMMONIAQUES COMPOSÉES.

On donne le nom d'ammoniaques composées ou d'amines à des corps qui dérivent de l'ammoniaque AzH^3 par substitution de radicaux alcooliques à l'hydrogène. Il existe aussi des bases organiques qui dérivent de la même manière, non plus de l'ammoniaque AzH^3, mais de l'hydrate d'ammonium $\left.\begin{matrix}AzH^4 \\ H\end{matrix}\right\}O$.

Les amines peuvent dériver d'une, de deux, de trois, de quatre, de *n* molécules d'ammoniaque; on les dit monamines ou simplement amines, diamines, triamines, tétramines.... etc., pour indiquer leur degré de condensation.

Nous pourrions donc classer les amines suivant ce degré de condensation, c'est-à-dire étudier successivement les monamines, les diamines, les triamines. Toutefois, comme les alcools polyatomiques peuvent donner naissance à des monamines tout comme les alcools monoatomiques, nous croyons utile dans cette étude, et quel que soit leur degré de condensation, de réunir en une même classe toutes les ammoniaques dérivées des alcools d'une même atomicité.

L'azote des bases organiques peut être remplacé par du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine; de là une seconde classe de corps à

étudier. Cette classe nous servira de transition entre les azotures des radicaux alcooliques et les combinaisons de ces radicaux avec les métaux et les métalloïdes qui n'appartiennent pas à la famille de l'azote.

AMINES DÉRIVÉES DES ALCOOLS MONOATOMIQUES.

Les radicaux qui peuvent dériver d'un alcool monoatomique, sont toujours monoatomiques. Les amines de cette classe ne renferment donc jamais de radicaux dont la capacité de saturation soit supérieure à *un*. Elles dérivent toujours d'une seule molécule d'ammoniaque, ce sont des monamines.

Dans l'ammoniaque $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$, l'hydrogène est remplaçable en totalité ou en partie par le radical d'un même alcool ou par des radicaux d'alcools différents. En nommant d'une manière générale R, R′ R″ trois radicaux alcooliques divers, on peut obtenir les composés :

$$\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}Az$$

En outre, dans l'hydrate d'ammonium $\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, les quatre atomes d'hydrogène sont remplaçables par quatre radicaux alcooliques différents ou identiques; il en résulte des bases dont la formule la plus large est $\left.\begin{matrix}RR'R''R'''Az\\H\end{matrix}\right\}$.

On a donné à ceux de ces corps qui répondent à la formule $\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$, les noms de monamines primaires ou de bases amidées; ceux de la forme $\left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}Az$ ont été appelés monanimes secondaires ou bases imidées; ceux de la forme $\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}Az$, monamines tertiaires ou bases nitrylées; enfin, les corps du quatrième groupe, c'est-à-dire ceux dont la formule générale est $\left.\begin{matrix}RR'R''R'''Az\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, sont généralement désignés sous le nom d'hydrates d'ammoniums quaternaires.

Préparation des monamines primaires. Plusieurs procédés peuvent servir à se procurer ces corps. Ce sont ceux de M. Wurtz, de M. Hofmann, de M. Zinin et de M. Mendius. En outre, quelques-uns de ces composés peuvent prendre naissance dans des réactions qui n'ont rien de général jusqu'ici.

Procédé de M. Wurtz. Lorsqu'on distille l'acide cyanique avec un excès d'alcali (*voy.* Composés cyanogénés), on obtient un carbonate alcalin et de l'ammoniaque :

$$\left.\begin{matrix}\text{CAz}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O} + 2\left(\left.\begin{matrix}\text{K}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}\right) = \left.\begin{matrix}\text{CO}''\\ \text{K}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2 + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}$$

Acide cyanique. — Potasse. — Carbonate de potasse. — Ammoniaque.

Si au lieu de faire agir la potasse sur l'acide cyanique, c'est-à-dire sur le cyanate d'hydrogène, on soumet à l'action de cet alcali un éther cyanique, c'est-à-dire le cyanate d'un radical d'alcool, un des trois atomes d'hydrogène qui, dans la réaction précédente donnaient lieu à la formation de l'ammoniaque se trouve remplacé par un radical alcoolique. Il est donc naturel que l'ammoniaque obtenue renferme un radical d'alcool substitué à l'hydrogène.

$$\left.\begin{matrix}\text{CAz}\\ \text{R}\end{matrix}\right\}\text{O} + 2\left(\left.\begin{matrix}\text{K}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}\right) = \left.\begin{matrix}\text{CO}''\\ \text{K}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2 + \left.\begin{matrix}\text{R}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}$$

Éther cyanique d'un alcool monoatomique. — Potasse. — Carbonate potassique. — Monamide primaire.

C'est en effet de la sorte que les choses se passent. On obtient toutes les ammoniaques composées primaires en distillant les éthers cyaniques avec un excès de potasse. On recueille généralement le produit dans l'acide chlorhydrique, et après avoir obtenu le chlorhydrate desséché on en extrait l'alcaloïde par le même procédé qui sert à obtenir l'ammoniaque au moyen du sel ammoniac :

Procédé de M. Hofmann. M. Hofmann mêle une solution alcoolique d'ammoniaque à l'éther simple d'un alcool ; il se produit alors une ammoniaque composée primaire et un hydracide qui reste uni à cette ammoniaque :

$$\left.\begin{matrix}\text{R}\\ \text{I}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az} = \underbrace{\left.\begin{matrix}\text{R}\\ \text{H}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az,HI} = \left.\begin{matrix}\text{R}\\ \text{H}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az,I}}_{\text{Iodure d'un ammonium composé primaire.}}$$

Éther iodhydrique. — Ammoniaque.

On sépare ensuite l'ammoniaque composée, de l'iodure formé, en distillant ce sel avec de la chaux.

On peut, dans ce procédé, substituer les éthers nitriques aux éthers simples.

Procédé de M. Mendius. M. Mendius obtient les ammoniaques primaires en soumettant les éthers cyanhydriques à l'action de l'hydrogène naissant. Il se produit ainsi une base qui renferme, en remplacement de l'hydrogène, non point le radical qui existait dans l'éther cyanhydrique, mais son premier homologue supérieur :

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\CAz\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Cyanure de méthyle. Hydrogène. Éthylamine.

Procédé de M. Zinin. Les procédés qui précèdent sont applicables à toutes les séries dont les alcools sont connus. Celui de M. Zinin, au contraire, n'a pu jusqu'ici être appliqué que dans la série aromatique et dans les séries moins hydrogénées qu'elle. Il consiste à traiter par l'acide azotique l'hydrocarbure fondamental de la série. On obtient un produit nitré, lequel soumis à l'influence des agents réducteurs, perd son oxygène et fixe 2H. Il se produit ainsi une ammoniaque qui renferme le radical monoatomique dérivé de l'hydrocarbure employé, par élimination d'hydrogène :

$$\text{Ex.}\quad \underset{\text{Toluène.}}{C^7H^8} + \underset{\text{Acide azotique.}}{AzHO^3} = \underset{\text{Nitro-toluène.}}{C^7H^7(AzO^2)} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Nitro-toluène.}}{C^7H^7(AzO^2)} + \underset{\text{Hydrogène.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Toluidine.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}$$

Les corps réducteurs que l'on met en œuvre peuvent être très-divers. Tantôt, c'est le sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique ; dans ce cas, l'ammoniaque devient libre, le soufre se dépose et l'hydrogène naissant produit la réaction indiquée ; tantôt on se sert de l'hydrogène naissant dégagé par le fer et l'acide acétique ; tantôt de l'hydrogène naissant dégagé par l'amalgame de sodium ; tantôt enfin de l'acide iodhydrique dont l'iode devient libre.

Récemment M. Cannizzaro a préparé l'ammoniaque primaire de la série benzoïque par les procédés de MM. Wurtz, Hofmann et Zinin. Il a trouvé que l'alcaloïde obtenu par les deux premiers procédés constitue un produit unique isomère avec celui que l'on obtient par

la troisième méthode. Ce dernier diffère des deux autres par ses caractères physiques et en ce qu'il possède un caractère basique moins prononcé ; il renferme un radical phénique au lieu d'un radical alcoolique (*voy.* phénols).

Réactions diverses qui donnent naissance aux monamines primaires. Lorsqu'on soumet les substances organiques azotées à la distillation, soit seules, soit en présence d'un alcali puissant, il se forme des alcaloïdes volatils de cette classe. Ainsi l'huile de houille renferme de l'aniline, ainsi certains alcaloïdes végétaux oxygénés donnent de la méthylamine lorsqu'on les distille avec de la potasse.... etc. Ces réactions peuvent être utiles à la préparation de certaines bases organiques déterminées, mais ne présentent rien de général.

Préparation des monamines secondaires. Les monamines secondaires n'ont pu être obtenues jusqu'à ce jour que par le procédé de M. Hofmann. On les prépare en faisant chauffer dans un tube scellé à la lampe un mélange d'un éther simple et d'une monamine primaire. La réaction est la même que celle qui fournit les ammoniaques primaires à l'aide de l'ammoniaque et d'un éther simple :

$$\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}R'\\I\end{matrix}\right\} = \underbrace{\left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}Az,HI \text{ ou mieux } \left.\begin{matrix}R\\R'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,I}_{\text{Iodure d'un ammonium secondaire.}}$$

Monamine primaire. Ether iodhydrique.

On retire ensuite la base de son iodure comme pour les alcaloïdes du premier degré.

Préparation des monamines tertiaires. On les obtient encore par le procédé de M. Hofmann. A cet effet on chauffe la base secondaire avec un éther simple et l'on retire l'ammoniaque tertiaire de l'iodure formé :

$$\left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}R''\\I\end{matrix}\right\} = \underbrace{\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}Az,HI, \text{ ou mieux } \left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\\H\end{matrix}\right\}Az,I}_{\text{Iodure d'un ammonium tertiaire.}}$$

Monamine secondaire. Ether iodhydrique.

Préparation des hydrates d'ammoniums quaternaires. Lorsqu'on chauffe un éther simple et plus particulièrement un éther iodhydrique avec une base tertiaire, une combinaison directe a lieu et l'on obtient un iodure ordinairement cristallisé de l'ammonium quarternaire :

$$\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}R''\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\\R'''\end{matrix}\right\}Az,I$$

Monamine tertiaire. — Éther iodhydrique. — Iodure d'un ammonium quaternaire.

On ne peut point isoler l'hydrate de l'ammonium en distillant l'iodure avec la potasse, attendu que cet hydrate se décompose par la distillation ; mais si l'on fait agir l'oxyde d'argent sur une solution aqueuse de l'iodure, il se forme de l'iodure d'argent, et l'hydrate cherché reste dissous. En filtrant la liqueur et l'évaporant dans le vide, on l'obtient cristallisé :

$$2\left[\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\\R'''\end{matrix}\right\}Az,I\right] + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Iodure d'un ammonium quaternaire. — Oxyde d'argent. — Eau.

$$= 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}\right) + 2\left[\left.\begin{matrix}(RR'R''R'''Az)'\\H\end{matrix}\right\}O\right]$$

Iodure d'argent. — Hydrate d'un ammonium quaternaire.

Séparation de monamines des divers degrés. Lorsqu'on soumet une solution alcoolique d'ammoniaque à l'action d'un éther simple, la réaction est loin d'être aussi simple que nous l'avons supposé jusqu'ici. En réalité, au lieu de donner naissance seulement au premier degré de substitution, cette réaction donne naissance à tous les degrés de substitution possibles, et l'on obtient un mélange d'iodure d'ammoniums primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires, comme l'indique l'équation suivante :

$$10AzH^3 + 10\left(\left.\begin{matrix}R\\I\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}R\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,I + \left.\begin{matrix}R\\R\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,I$$

Ammoniaque. — Éther iodhydrique. — Iodure d'ammonium primaire. — Iodure d'ammonium secondaire.

$$+ \left.\begin{matrix}R\\R\\R\\H\end{matrix}\right\}Az,I + \left.\begin{matrix}R\\R\\R\\R\end{matrix}\right\}Az,I + 6\left[\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,I\right]$$

Iodure d'ammonium tertiaire. — Iodure d'ammonium quaternaire. — Iodure d'ammonium.

Pour séparer ces divers corps, M. Hofmann distille d'abord le tout avec de la potasse. Les iodures sont décomposés, les ammoniaques

libres distillent, et l'hydrate d'ammonium quaternaire qui se forme se décompose par la distillation, en donnant une nouvelle quantité de la base tertiaire :

$$\text{Ex.:}\quad \left.\begin{matrix}(C^2H^5)^4Az\\ H\end{matrix}\right\}O \;=\; \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ C^2H^5\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}Az \;+\; \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O \;+\; C^2H^4$$

Hydrate de tétréthyl-ammonium. — Triéthylamine. — Eau. — Éthylène.

Le produit distillé renferme les ammoniaques des trois premiers degrés. On traite ce mélange par l'oxalate d'éthyle. La base primaire donne lieu à une double décomposition et il se forme un précipité qui n'est autre que de l'oxamide $\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2$, dans lequel deux H sont remplacés par deux molécules du radical que la base renfermait :

$$2(AzH^2R) \;+\; \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 \;=\; \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ R^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 \;+\; 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Ammoniaque primaire. — Oxalate d'éthyle. — Oxamide où R^2 tiennent la place de H^2. — Alcool.

Ce précipité, recueilli, lavé à l'alcool et à l'eau, puis distillé avec de la potasse, donne la base primaire pure :

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ R^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 \;+\; 2\left(\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O\right) \;=\; \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ K^2\end{matrix}\right\}O^2 \;+\; 2\left(\left.\begin{matrix}R\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az\right)$$

Oxamide où R^2 tiennent la place de H^2. — Potasse. — Oxalate de potasse. — Base primaire.

L'ammoniaque secondaire subit aussi une double décomposition en présence de l'oxalate d'éthyle ; il se produit de l'oxamate d'éthyle $\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$, dans lequel H^2 sont remplacés par deux fois le radical de l'ammoniaque secondaire :

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 \;+\; \left.\begin{matrix}R\\ R\\ H\end{matrix}\right\}Az \;=\; \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O \;+\; \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)'\\ R\\ R\end{matrix}\right\}Az$$

Oxalate d'éthyle. — Ammoniaque secondaire. — Alcool. — Oxamate d'éthyle où R^2 sont substitués à H^2.

Ce nouveau corps liquide se sépare facilement du précipité dont on extrait l'ammoniaque primaire ; il se sépare aussi très-facilement

de l'ammoniaque tertiaire, sur laquelle l'oxalate d'éthyle n'agit pas, ces deux corps ayant des points d'ébullition fort différents.

Cet oxamate, distillé avec de la potasse, donne de l'oxalate potassique, de l'alcool et la base secondaire. Pour séparer celle-ci de l'alcool on la sature par l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité et l'on extrait la base de son chlorhydrate au moyen de la chaux :

$$\left(\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\(C^2H^5)\end{matrix}\right\}\theta\right)'\left.\begin{matrix}\\R\\R\end{matrix}\right\}Az + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\theta\right) = \left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\K^2\end{matrix}\right\}\theta^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\theta$$

Oxamate d'éthyle ou H^2 sont substitués à H^3. — Potasse. — Oxalate de potasse. — Alcool.

$$+ \left.\begin{matrix}R\\R\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Ammoniaque secondaire.

Quant à la base tertiaire, nous venons de voir qu'elle s'extrait facilement, par distillation fractionnée, du mélange liquide d'où la base primaire s'est précipitée. Soumise à l'action d'un éther iodhydrique, elle fournit l'iodure de l'ammonium quaternaire à l'état de pureté.

PROPRIÉTÉS DES MONAMINES PRIMAIRES, SECONDAIRES ET TERTIAIRES. 1° A l'état de liberté, ces composés correspondent tous au type ammoniaque ; comme l'ammoniaque elle-même ils s'unissent directement aux acides sans élimination d'eau. Les sels qui se forment appartiennent au type hydrate d'ammonium, simple ou condensé selon l'atomicité de l'acide qui réagit.

2° Lorsque ces bases sont solubles, les bases primaires le sont plus que les bases secondaires et les bases secondaires plus que les bases tertiaires.

3° Les bases primaires sont plus fortement alcalines que les bases secondaires, et celles-ci plus fortement que les tertiaires. On en a un exemple dans les bases benzyliques récemment préparées par M. Cannizzaro : La benzylamine $\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$ est une base si puissante qu'elle absorbe directement l'anhydride carbonique de l'air. La tribenzylamine $\left.\begin{matrix}C^7H^7\\C^7H^7\\C^7H^7\end{matrix}\right\}Az$, au contraire, n'a qu'une affinité très-faible pour les acides.

4° Lorsqu'on fait agir l'acide azoteux sur une ammoniaque primaire en solution aqueuse, le radical contenu dans l'ammoniaque se transforme en son alcool ; il se produit en même temps de l'eau et l'azote libre.

$$\text{Ex.}\quad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}$$

Éthylamine. Acide azoteux. Alcool. Eau. Azote.

Lorsqu'on fait agir l'acide azoteux sur la solution alcoolique d'un alcaloïde aromatique à radical de phénol l'azote se substitue à trois atomes d'hydrogène, et le produit azoté reste combiné avec une molécule du produit primitif.

$$\text{Ex.}\quad 2(C^6H^7Az) + AzHO^2 = \left.\begin{matrix}C^6H^4Az^2\\C^6H^7Az\end{matrix}\right\} + 2(H^2O)$$

Aniline (phénylamine). Acide azoteux. Azophényl-diamine. Eau.

Le nouveau corps, sous l'influence d'un excès d'acide azoteux subit une seconde fois la substitution de Az à H^3 :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^4Az\\C^6H^7\end{matrix}\right\}Az^2 + AzHO^2 = 2C^6H^4Az^2 + 2H^2O$$

Azophényl-diamine. Acide azoteux. Diazobenzol. Eau.

Ces composés s'obtiennent à l'état de nitrates; ceux d'entre eux qui sont analogues au diazo-benzol peuvent être préparés non-seulement par l'action de l'acide azoteux sur les corps analogues à la diazo-phényldiamine, naissance par l'action directe de l'acide azoteux sur les azotates des alcaloïdes primaires aromatiques dissous dans l'acide azotique, et bien réfroidis.

$$C^6H^7Az^2 + AzHO^2 = 2H^2O + C^6H^4Az^2$$

Phénylamine. Acide azoteux. Eau. Diazo-benzol.

soumis à l'ébullition avec l'eau le diazo-benzol et les corps analogues, perdent de l'azote et donnent naissance à l'hydrate du radical qui existait dans l'alcaloïde d'où ils dérivent :

$$C^6H^4Az^2 + H^2O = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}O + Az^2$$

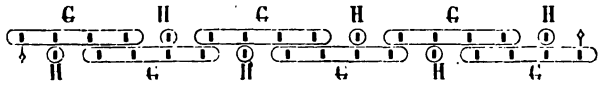
Diazo-benzol. Eau. Phénol (Hydrate de phényle). Azote.

traités par les acides chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, ils donnent naissance à un bromure, à un chlorure ou à un iodure du radical existant dans l'alcaloïde primitif :

$$C^6H^4Az^2 + HBr = C^6H^5Br + Az^2$$

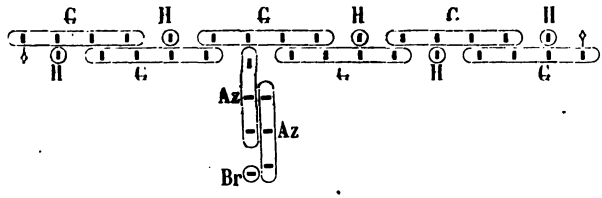
Diazo-benzol. Acide bromhydrique. Bromure de phényle. Azote.

M. Griess, qui a découvert ces composés, admet qu'ils dérivent de l'hydrocarbure fondamental de la série, par substitution de Az^2 à H^2. M. Kékulé, d'un autre côté, en se fondant sur ce que l'on n'a pas démontré, que ces corps puissent exister à l'état de liberté, puisqu'on ne les a obtenus qu'à l'état de sels (*), les envisage d'une autre manière. Il pense que, dans l'hydrocarbure fondamental un atome d'hydrogène est remplacé par une des trois atomicités d'un atome d'azote (envisagé comme triatomique). Les 2 atomicités restantes seraient saturées par 2 atomicités d'un second atome d'azote, et l'atomicité restée libre dans ce second atome d'azote serait saturée par chlore, le brome ou le résidu halogénique de l'acide azotique, comme le montrent les figures suivantes :



$= C^6H^6$

Benzine.



$= C^6H^4Az^2HBr.$

Bromhydrate de diazo-benzol.

L'hypothèse de M. Kékulé explique très-bien les réactions de ces corps. Ainsi, pour n'en citer qu'un exemple : lorsqu'on fait agir sur eux l'acide bromhydrique il se produit d'abord le bromhydrate formulé ci-dessus ; puis l'azote se sépare à l'état de liberté et quitte le brome. Ce dernier vient s'unir au carbone dans le point préalablement occupé par l'azote et donne ainsi naissance au bromure de phényle.

L'action de l'acide azoteux sur les ammoniaques d'un degré de substitution plus avancé n'est pas connue jusqu'à ce jour.

5° Certaines ammoniaques primaires, appartenant à la série aromatique, et obtenues par le procédé *Zinin* (ammoniaques phéniques), peuvent, sous l'influence du chlorure de carbone, du chlorure d'étain,

(*) Le produit décrit comme le diazo-benzol libre n'a pas été analysé.

de l'acide arsénique, de l'azotate de mercure au maximum, de la nitro-benzine, et en général des agents chlorurants ou oxydants, produire de nouvelles bases beaucoup plus compliquées, dont les sels présentent de très-belles couleurs et sont appliqués avec succès à la teinture. Cette propriété a été particulièrement observée sur l'aniline et sur la toluidine. M. Hofmann admet que ce caractère appartient exclusivement au mélange de ces deux bases et non à chacune d'elles prise isolément; mais son opinion est actuellement contestée.

6° Les chlorhydrates des ammoniaques composées se dissolvent facilement dans l'alcool absolu, caractère qui permet de les séparer du chlorure ammonique, lequel est à peu près insoluble dans ce liquide.

7° Ces chlorhydrates forment avec le bichlorure de platine des chlorures doubles dont la composition est analogue à celle du chlorure double de platine et d'ammonium. Tantôt ces précipités sont peu solubles à froid, tantôt ils le sont davantage; dans tous les cas ils cristallisent avec facilité et sont très-utiles pour fixer la composition des alcaloïdes parce qu'ils permettent de juger de la pureté des produits.

8° Lorsqu'on soumet une monamine aromatique primaire à l'action simultanée de l'acide acétique et du protochlorure de phosphore, il se forme d'abord du chlorure d'acétyle, qui convertit une portion de l'alcaloïde en une amide, laquelle renferme le radical acétyle et le radical primitivement contenu dans la monamine (Hofmann).

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Aniline. — Chlorure d'acétyle. — Acide chlorhydrique. — Phényl-acetamide.

Le protochlorure de phosphore agit ensuite sur le mélange de l'alcaloïde primaire non décomposé, et de l'amide formée dans la première phase de la réaction. Il s'élimine les éléments d'une molécule d'eau; l'oxygène est fourni par le radical acide, et l'un des deux H est fourni par une molécule de la monamine, l'autre l'étant par une molécule de l'amide. Le radical acide privé de O'' devient alors triatomique et soude les deux molécules en donnant naissance à une diamine :

$$\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^{3\prime\prime\prime}\\(C^7H^7)^2\\H\end{matrix}\right\}Az^2$$

Toluidine. — Benzyl-a étamide. — Eau. — Éthényle-dibenzyl-diamine.

dans les mêmes conditions les monamines secondaires aromatiques subissent une transformation analogue, seulement le produit ne renferme plus d'hydrogène typique.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^{3\prime\prime\prime}\\C^6H^5\\(C^6H^5)^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Diphénylamine. Phényl-acétamide. Eau. Éthényle-triphényl-diamine.

4° Les sels haloïdes d'un ammonium composé $\left.\begin{matrix}R^n\\H^{4-n}\end{matrix}\right\}Az,x$ (x =Cl,Br ou I) se dédoublent par la distillation en un éther simple et en une base $\left.\begin{matrix}R^{n-1}\\H^{4-n}\end{matrix}\right\}Az$.

Ex.
$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az,I = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az$$

Iodure de tétréthyl-ammonium. Iodure d'éthyle. Triéthylamine.

Propriétés des hydrates d'ammoniums quaternaires. 1° Ce sont des corps solides, qui cristallisent lorsqu'on évapore leur solution dans le vide. Ils sont déliquescents et attirent l'humidité comme le feraient la potasse et la soude caustiques.

2° Ils absorbent directement l'anhydride carbonique.

3° Si l'on cherche à les distiller, ils se décomposent avec production d'une ammoniaque tertiaire et d'eau. Il se forme en même temps un hydrocarbure dérivé d'un des quatre radicaux alcooliques par élimination de H. Lorsque l'hydrate que l'on décompose renferme plusieurs radicaux alcooliques différents, c'est toujours le moins carboné qui se sépare du groupe :

$$\left.\left[\begin{matrix}C^2H^5\\C^3H^7\\C^4H^9\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}Az\right]\begin{matrix}\\\\\\H\end{matrix}\Bigg\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^7\\C^4H^9\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^2H^4$$

Hydrate d'éthyl-propyl-butyl-amyl-ammonium. propyl-butyl-amylamine. Eau. Éthylène.

Il y a pourtant une exception à cette règle : lorsque l'hydrate renferme du méthyle CH^3, il ne sépare pas de l'eau et du méthylène, mais bien de l'alcool méthylique :

$$\left.\left[\begin{matrix}CH^3\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}Az\right]\begin{matrix}\\H\end{matrix}\Bigg\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O$$

Hydrate de triéthyl-méthyl-ammonium. Triéthylamine. Alcool méthylique.

4° Traités par les hydracides, les hydrates d'ammoniums fournissent des sels haloïdes. Leurs chlorures donnent avec le bichlorure de platine des précipités ou tout au moins des sels doubles qui cristallisent facilement.

Nomenclature des ammoniaques composées, dérivées des accools monoatomiques. Les ammoniaques des trois premiers degrés à l'état libre appartiennent au type ammoniaque; à l'état de sels, elles appartiennent au type ammonium. De là deux noms pour chacune d'elles, selon qu'on la considère libre ou combinée.

Si l'ammoniaque est libre, on la désigne par le nom d'amine et l'on fait précéder ce mot du nom du radical substitué à l'hydrogène. On met enfin avant le nom de ce radical les racines *mono, di, tri,* pour indiquer combien de fois il y entre; généralement, on supprime la racine *mono*.

Lorsque les radicaux sont différents les uns des autres, on fait précéder le mot *amine* du nom de chacun d'eux, en ayant soin de mettre la racine *di,* devant celui dont l'ammoniaque composée renferme deux molécules, s'il en est un dans ces conditions.

Ainsi le composé $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$, se nomme éthylamine; le composé $\left.\begin{matrix}C^3H^7\\C^3H^7\\H\end{matrix}\right\}Az$, dipropylamine; le composé $\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}Az$, triamylamine; le composé $\left.\begin{matrix}C\ H^3\\C^2H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}Az$, méthyl-éthyl-phénylamine ; le composé $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}Az$, diméthyl-amylamine... etc.

Lorsque ces corps entrent dans des combinaisons salines, ils y entrent à l'état d'ammoniums. On forme les noms de ces derniers de la même manière que ceux des amines dont ils dérivent, en substituant seulement le mot ammonium au mot amine. Ainsi, les chlorures des ammoniums dérivés des diverses ammoniaques que nous avons citées comme exemple, seraient les chlorures : d'éthyl-ammonium, de dipropyl-ammonium, de triamyl-ammonium, de méthyl-éthyl-phényl-ammonium, de diméthyl-amyl-ammonium.

Quant aux ammoniums quaternaires, on les dénomme d'après les mêmes règles. Le corps $\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^4Az\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, par exemple, sera l'hydrate de tétrétyl-ammonium; le corps $\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2(C^3H^7)^2Az\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, l'hydrate de

diéthyl-dipropyl-ammonium ; le corps $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2C^3H^{11}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$, l'hydrate de triméthyl-amyl-ammonium ; le corps $\left.\begin{matrix}CH^3,C^2H^5,C^4H^9,C^5H^{11},Az\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$, l'hydrate de méthyl-éthyl-butyl-amyl-ammonium.

Appendice aux monamines dérivées des alcools monoatomiques.

Pseudo-amylamine. M. Wurtz l'a obtenue en distillant avec de la potasse l'éther cyanique du pseudo-alcool amylique. Contrairement à ce qu'on était en droit d'attendre en se fondant sur les propriétés des pseudo-alcools, on ne parvient pas à dédoubler cette base en ammoniaque et amylène. Voici comment M. Wurtz explique ce phénomène : la formule du pseudo-alcool amylique est $\left.\begin{matrix}[H,H^{10}C^5]'\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$, et celle de la pseudo-amylamine est $\left.\begin{matrix}(H,H^{10}C^5)'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$. Dans l'un comme dans l'autre de ces corps, c'est par le carbone que le pseudo-amyle est lié, soit à l'oxygène, soit à l'azote.

Lorsque le pseudo-alcool se détruit avec formation d'eau et d'amylène, l'oxygène abandonne le carbone pour prendre de l'hydrogène. Pour que la pseudo-amylamine se détruisit avec formation d'amylène et d'ammoniaque, l'azote devrait de même se séparer du carbone pour se porter sur l'hydrogène. Ce dernier fait n'a pas lieu, parce que le carbone a plus d'affinité pour l'azote que pour l'oxygène.

Si l'explication est vraie, il doit se former un cyanure quand on décompose la pseudo-amylamine en faisant passer ses vapeurs sur la baryte chauffée au rouge. M. Wurtz a observé qu'en effet il se forme du cyanure de barium dans ces conditions.

Quoique les différences qui séparent la pseudo-amylamine de l'amylamine ne soient pas aussi tranchées que celles qui séparent les pseudo-alcools des alcools, ces deux bases sont cependant isomères.

AMINES DÉRIVÉES DES ALCOOLS DIATOMIQUES.

Un alcool diatomique $\left.\begin{matrix}R''\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ étant donné, on peut lui faire perdre le groupe $H\Theta$ monoatomique ; le résidu $\left.\begin{matrix}R''\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ tend à se saturer soit en reprenant le groupe $H\Theta$, soit en s'unissant à un autre radical

monoatomique quelconque ; il est monoatomique et peut se substituer à 1, 2, 3, 4 atomes d'hydrogène dans l'ammonium AzH^4 ou dans l'ammoniaque AzH^3 ; de là des monamines ou des monammoniums.

L'alcool diatomique peut aussi perdre deux fois le groupe $H\Theta$; il reste alors le radical R'' diatomique. Ce dernier peut se substituer à une, deux, trois, quatre fois H^2, dans les types ammonium ou ammoniaques condensés ; de là des diamines et des diammoniums. On concevrait encore l'existence de monamines et de monammoniums résultant de la substitution de R'' à H^2 dans les types simples, mais aucun corps de cette nature n'est connu.

Monamines dérivées des alcools diatomiques. — Préparation. Ces composés ont été préparés pour la première fois par M. Wurtz. On peut les obtenir de deux manières.

Premier procédé. On mêle intimement l'anhydride d'un glycol avec une solution d'ammoniaque, la réaction commence à froid ; l'anhydride du glycol se combine directement avec l'ammoniaque. En saturant par l'acide chlorhydrique les composés formés, et séparant les chlorures par des cristallisations fractionnées, on obtient des produits dont les formules brutes sont :

$$R''\Theta,AzH^3;(R''\Theta)^2,AzH^3\ (R''\Theta)^3,AzH^3.$$

On peut représenter ces corps par les formules rationnelles :

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)'^2\\ H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)'^3\end{matrix}\right\}Az$$

Qui en font des monamines primaires, secondaires et tertiaires provenant de la substitution du résidu $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ à l'hydrogène.

Deuxième procédé. On fait agir la chlorhydrine d'un glycol sur l'ammoniaque, puis l'ammoniaque formée sur une seconde molécule de chlorhydrine, et ainsi de suite, comme dans le procédé de M. Hofmann pour la préparation des monamines des alcools monoatomiques :

$$\underset{\text{Chlorhydrine d'un glycol.}}{\left.\begin{matrix}R''\\H\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{Chlorhydrate d'une monamine dérivée d'un glycol.}}{\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az,HCl}$$

En soumettant la monamine tertiaire à l'action, soit de la chlor-

hydrine, soit de l'anhydride d'un glycol, on obtient un produit dont la formule brute est $(R''\Theta)^4,AzH^3$; à son tour, ce corps peut en produire un autre $(R''\Theta)^5,AzH^3$, puis un autre $(R''\Theta)^6,AzH^3$, puis un autre encore $(R''\Theta)^7,AzH^3$, et ainsi de suite.

On peut concevoir facilement la constitution de ces divers composés, en admettant que les résidus qui s'y trouvent substitués à l'hydrogène dérivent, par élimination de $H\Theta$, non plus d'un glycol, mais d'un glycol condensé. Ainsi l'ammoniaque $(R''\Theta)^4,AzH^3$ aurait pour formule rationnelle :

$$\left.\begin{array}{l}\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2\Big)'\end{array}\right\}Az$$

dans laquelle le troisième atome d'hydrogène est remplacé par le résidu $\left.\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$, dérivé du glycol condensé $\left.\begin{matrix}R''\\R''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3$, par élimination de $H\Theta$.

Le composé $(R\Theta)^5,AzH^3$ répondrait à la formule :

$$\left.\begin{array}{l}\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2\Big)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2\Big)'\end{array}\right\}Az \quad \text{ou à la formule} \quad \left.\begin{array}{l}\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^3\Big)'\end{array}\right\}Az$$

Dans la première de ces formules on suppose deux H remplacés par le résidu $R''^2H\Theta^2$ d'un glycol deux fois condensé $\left.\begin{matrix}R''^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3$; dans la seconde on suppose deux H remplacés par le résidu $R''H\Theta$ d'un glycol simple et le troisième H par le résidu $R''^3H\Theta^3$ d'un glycol trois fois condensé $R''^3H^2\Theta^4$. Il serait difficile actuellement de décider entre ces deux formules.

Les dérivés qui renferment un plus grand nombre de fois le radical du glycol seraient représentés par des formules semblables.

Les équations suivantes montrent comment ces corps prennent naissance soit à l'aide des anhydrides des alcools diatomiques, soit à l'aide de leurs chlorhydrines :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\end{matrix}\right\}Az + \underset{\substack{\text{Anhydride}\\\text{d'un glycol.}}}{R''\Theta} = \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)'\end{matrix}\right\}Az$$

Monamine tertiaire renfermant trois fois le résidu d'un glycol simple.

Monamine tertiaire renfermant deux fois le résidu d'un glycol simple et une fois celui d'un glycol bicondensé.

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\end{matrix}\right\}Az + \underset{\substack{\text{Chlorhydrine}\\\text{d'un glycol.}}}{R''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\Cl\end{matrix}\right.} = \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)'\end{matrix}\right\}Az,HCl$$

Monamine tertiaire renfermant trois fois le résidu d'un glycol simple.

Chlorhydrate d'une monamine tertiaire renfermant deux fois le résidu d'un glycol simple et une fois celui d'un glycol bicondensé.

Propriétés. Les propriétés des diverses ammoniaques composées dont nous venons d'indiquer la formation sont peu connues. Il en est toutefois une fondamentale : les résidus monoatomiques qui se substituent à H renferment toujours un atome d'hydrogène typique. Quel que soit le nombre de ces résidus, il est donc évident que le produit renferme toujours, comme l'ammoniaque, trois atomes d'hydrogène typique remplaçables par des radicaux d'alcools monoatomiques.

On pourra peut-être obtenir de tels corps en faisant agir sur les anhydrides des glycols, non plus l'ammoniaque, mais les monamines de divers degés dérivées des alcools monoatomiques :

$$\underset{\substack{\text{Anhydride}\\\text{d'un glycol.}}}{R''\Theta} + \underset{\substack{\text{Monamine}\\\text{primaire.}}}{\left.\begin{matrix}R'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\substack{\text{Monamine primaire dérivée}\\\text{d'un glycol et d'un alcool.}}}{\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}R''\\R'\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az}$$

De fait, M. Wurtz a constaté que l'aniline se combine à l'oxyde d'éthylène; il n'a pas examiné les produits de la réaction.

Un autre caractère de ces bases, c'est qu'elles sont oxygénées non-seulement à l'état de liberté, comme les hydrates d'ammoniums quaternaires dérivés des alcools monoatomiques, mais encore dans leurs chlorhydrates, bromhydrates et iodhydrates. Ce caractère

les rapproche des alcaloïdes oxygénés que nous étudierons plus loin, et que l'on rencontre tout formés dans les végétaux. Il est même probable que les alcaloïdes naturels appartiennent à ce groupe et que l'on pourra un jour en réaliser la synthèse.

On n'a encore appliqué aux ammoniaques composées dont nous venons de parler, aucune nomenclature satisfaisante.

Diamines dérivées des alcools diatomiques. Préparation. On obtient ces corps en faisant agir l'ammoniaque sur les bromures des radicaux hydrocarbonés diatomiques; leur mode de préparation est donc tout à fait semblable à celui des monamines que l'on obtient en faisant réagir les éthers simples des alcools monoatomiques sur l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^{4''}Br^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)} = \underset{\text{Bromure d'éthylène-diammonium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2,Br^2}$$

$$\underset{\text{Éthylène-diamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^{4''}Br^2} = \underset{\text{Bromure de diéthylène-diammonium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2,Br^2}$$

Propriétés. — 1° Ces ammoniaques se combinent facilement avec une molécule d'eau, en donnant des hydrates que la chaleur décompose.

2° Les diamines primaires, soumises à l'action de l'acide azoteux, donnent de l'azote, de l'eau et l'anhydride du glycol dont elles renferment le radical :

$$\underset{\text{Éthylène-diamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{2\left(\left.\begin{matrix}AzO'\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Azote.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Oxyde d'éthylène}}{C^2H^4O}$$

3° Dans celles de ces bases qui renferment encore de l'hydrogène typique, on peut substituer à ce corps de l'éthyle, du méthyle ou tout autre radical monoatomique. Seulement il paraît que toujours deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux molécules d'un radical et que l'on n'obtient jamais le remplacement d'un seul atome d'hydrogène.

Ainsi l'on connaît la diéthylène-diamine-diéthylique $\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\(C^2H^{5})^2\end{matrix}\right\}Az^2$, mais non la diéthylène-diamine-monoéthylique $\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{5},H\end{matrix}\right\}Az^2$. Il est cependant possible que l'on parvienne à préparer ce corps et d'autres analogues.

4° Combinées aux acides, ces ammoniaques produisent des sels de diammoniums. Ces diammoniums sont diatomiques :

Ainsi l'on a :

$$[H^6(C^2H^{4''})Az^2]''I^2$$

Iodure d'éthylène-diammonium.

$$[H^4(C^2H^{4''})^2Az^2]I^2$$

Iodure de diéthylène-diammonium.

Nomenclature. Selon qu'ils sont libres et rapportables au type ammoniaque ou combinés et rapportables au type ammonium, ces corps reçoivent les noms de diamines ou de diammoniums. Ces noms doivent être précédés de celui des radicaux diatomiques substitués à H^2, précédés eux-mêmes des syllabes *di*, *tri*, etc., qui en indiquent le nombre.

On dit, par exemple : éthylène-diamine, diéthylène-diamine, triéthylène-diamine, oxyde hydraté de tétréthylène-diammonium.

Quand, en outre du radical diatomique, il entre des radicaux monoatomiques, dans une diamine, on fait suivre le nom formé d'après les règles ci-dessus, du nom des radicaux monoatomiques terminés en *ique* et précédés des syllabes, *di*, *tri*, etc.

Ainsi le composé $\left.\left[\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(C^2H^5)^2\\(C^2H^5)^2\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}Az^2\right]_{H^2}\Bigg\}O^2$, prendra le nom d'hydrate d'éthylène-diammonium-hexéthylique ; si, au lieu de six fois le radical éthyle, il renfermait quatre fois ce radical et deux fois le radical méthyle, on le nommerait hydrate d'éthylène-diammonium, tétréthyl-diméthylique.

Polyamines dérivées des alcools diatomiques. La formation des diamines dont il vient d'être question s'explique facile-

ment. Si dans deux molécules d'ammoniaque on remplace H^2 par un radical diatomique indivisible, et que les deux H substitués soient pris chacun dans une molécule différente, les deux molécules se trouveront soudées en une seule :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\R''\\H\\H\end{matrix}\right\}Az^2$$
$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Cette conception une fois donnée, on comprend aussi que trois, quatre... n molécules d'ammoniaque puissent être liées entre elles par l'intermédiaire d'un radical diatomique et qu'il se produise des triamines, des tétramines, etc.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \quad \left.\begin{matrix}H\\H\\R''\end{matrix}\right\}Az$$
$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \quad \left.\begin{matrix}H\\R''\end{matrix}\right\}Az$$
$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \quad \left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Triamine.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \quad \left.\begin{matrix}H\\H\\R''\end{matrix}\right\}Az$$
$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \quad \left.\begin{matrix}H\\R''\end{matrix}\right\}Az$$
$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \quad \left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}Az$$
$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \quad \left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Tétramine.

La formation de ces polyamines au moyen des bromures de radicaux diatomiques et de l'ammoniaque peut s'exprimer par l'équation générale :

$$nR''Br^2 + 2nAzH^3 = (R''^nH^{2n+4}Az^{n+1})^{n+1}Br^{n+1} + n-1AzH^4Br$$

Si dans cette équation on fait $n=1$, ce qui est le cas le plus simple, on obtient des diamines. Si on fait $n=2$, on obtient des triamines, et ainsi de suite.

M. Hofmann a constaté par l'expérience que cette conception se réalise dans la série éthylénique. En effet, l'action du bromure d'éthylène sur l'ammoniaque donne, en outre des diamines dont

nous avons parlé, le tribromure de diéthylène-triammonium $\left.\begin{matrix}(C^2H^{4''})^2\\H^6\end{matrix}\right\}Az^3,Br^3$ et le tribromure de triéthylène-triammonium $\left.\begin{matrix}C^2H^{4''})^3\\H^6\end{matrix}\right\}Az^3,Br^3$.

AMMONIAQUES COMPOSÉES DÉRIVÉES DES ALCOOLS TRIATOMIQUES.

Ces bases ont été peu étudiées jusqu'ici; théoriquement, on conçoit que leur nombre doive être très-considérable, mais par cela même on ne peut que très-difficilement les séparer les unes des autres.

Une glycérine $\left.\begin{matrix}R'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$, peut, en perdant une fois, ou deux fois, ou trois fois HO, donner les résidus $\left(\left.\begin{matrix}R'''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\right)'$ $\left(\left.\begin{matrix}R'''\\H\end{matrix}\right\}O\right)''$ et R'''. Le premier de ces résidus doit pouvoir se substituer à un, deux ou trois atomes d'hydrogène dans l'ammoniaque; de plus, on conçoit qu'il se substitue à l'hydrogène des résidus mono ou diatomiques dérivés des glycérines par élimination de HO ou de deux HO.

Le résidu diatomique $\left(\left.\begin{matrix}R'''\\H\end{matrix}\right\}O\right)$ se substituera à une, deux ou trois fois H^2 dans le type condensé $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$, en donnant naissance à des diamines; de plus, ce résidu pourra, à la manière des radicaux des glycols, donner naissance à des triamines, à des tétramines..., etc. On conçoit en outre qu'il remplace l'hydrogène des radicaux diatomiques dérivés des polyglycérines par élimination de deux HO.

Le radical R''' se substituera à une, deux, trois ou quatre fois H^3, en donnant des composés triammoniques. Il est également évident que ce radical doit pouvoir donner naissance à des polyamines d'une condensation supérieure à trois.

Enfin, les polyglycérines contenant plus de trois atomes d'hydrogène typique, on peut en dériver des résidus d'une atomicité supérieure à trois, qui peuvent, eux aussi, se substituer à l'hydrogène de l'ammoniaque et produire des polyamines.

De tous ces composés probables deux seulement sont connus, c'est la

glycéramine $\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^3H^5\\H^2\end{matrix}\right)O^2\Big)'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$, que M. Berthelot a obtenue à l'état de chlorhydrate, en chauffant la glycérine monochlorhydrique avec de l'ammoniaque (*), et une triamine que M. Lautemann a obtenue en soumettant l'acide carbazotique (phénol trinitré) à l'action réductrice de l'acide iodhydrique :

$$\underset{\text{Acide carbazotique.}}{C^6H^3(AzO^2)^3O} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{23\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right)} = \underset{\text{Iodhydrate de la nouvelle base.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^3\\H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3,I^3} + \underset{\text{Eau.}}{7\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} + \underset{\text{Iode.}}{10\left(\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}\Big)}$$

AMMONIAQUES COMPOSÉES DÉRIVÉES DES ALCOOLS D'UNE ATOMICITÉ SUPÉRIEURE A TROIS.

En appliquant à ces alcools les considérations que nous avons appliquées aux alcools di- et triatomiques, on peut se faire une idée du nombre immense de composés ammoniacaux auxquels ils peuvent donner naissance.

Les polyamines de cet ordre sont peu connues. On a préparé seulement une base qui renferme le radical C^{IV}, la guanidine $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$ (voir plus loin Guanine, Xanthine, Hypoxanthine), et une dans laquelle fonctionne le radical $C^{10}H^4$, dérivé de la naphtaline par élimination de H^4. Cette dernière a été préparée par l'action de l'acide iodhydrique sur la naphtaline quadrinitrée. Quant à la guanidine, M. Hofmann l'a récemment préparée par l'action de l'ammoniaque sur l'orthocarbonate d'éthyle :

$$\underset{\text{Orthocarbonate d'éthyle.}}{C(OC^2H^5)^4} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{3AzH^3} = \underset{\text{Alcool.}}{4\left(\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} + \underset{\text{Guanidine.}}{\begin{matrix}C^{IV}\\H^3\end{matrix}\Big\}Az^3}$$

(*) M. Berthelot a fait agir la dichlorhydrine et non la monochlorhydrine sur l'ammoniaque. Mais on peut admettre que, dans une première phase de la réaction, l'ammoniaque a transformé la dichlorhydrine en monochlorhydrine par une saponification incomplète.

AMMONIAQUES PHOSPHORÉES, ARSÉNIÉES, ANTIMONIÉES.

Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine appartenant à la famille de l'azote, peuvent se substituer à ce métalloïde. De là la possibilité de bases analogues à celles que nous venons de passer en revue et dans lesquelles l'azote serait remplacé par un de ces trois corps.

De fait, on connaît des composés de cette nature. Mais les ammoniaques phosphorées, arséniées et antimoniées, primaires et secondaires, n'ont point été préparées jusqu'ici.

Préparation des ammoniaques phosphorées et arséniées. Les ammoniaques phosphorées et arséniées tertiaires peuvent être obtenues par deux procédés :

Premier procédé. — On fait agir un éther bromhydrique ou iodhydrique sur un phosphure ou sur un arséniure :

$$\left.\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\right\}P + 3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P + 3\left(\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\right)$$

Phosphure de potassium. — Iodure d'éthyle. — Triéthyl-phosphine. — Iodure de potassium.

Ce procédé, très-praticable lorsqu'il s'agit des ammoniaques arséniées, l'est très-peu pour les ammoniaques phosphorées, à cause de la difficulté que l'on éprouve à préparer les phosphures métalliques.

Deuxième procédé. On fait réagir les trichlorures de phosphore ou d'arsenic sur les combinaisons du zinc avec les radicaux alcooliques :

$$3\left[\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\Zn''\end{matrix}\right\}\right] + 2PCl^3 = 2\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P\right] + 3Zn''Cl^2$$

Éthylure de zinc. — Trichlorure de phosphore. — Triéthyl-phosphine. — Chlorure de zinc.

Ces réactions s'accomplissent généralement très-bien. On doit toutefois refroidir beaucoup et opérer avec lenteur, à cause de l'énergie avec laquelle elles se produisent.

Ce deuxième procédé, plus commode et plus sûr que le premier, a l'inconvénient d'être moins général. En effet, tous les radicaux alcooliques n'ont point été obtenus unis au zinc.

Préparations des ammoniaques antimoniées. Ces composés s'obtiennent en faisant agir les éthers simples des alcools monoatomiques sur l'antimoniure d'étain.

$$\left.\begin{matrix}Sn\\Sn\\Sn\end{matrix}\right\}Sb^2 + 6\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}Sn\\I^2\end{matrix}\right\}\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Sb\right)$$

Antimoniure d'étain. — Iodure d'éthyle. — Iodure d'étain. — Triéthyl-stibine.

Il est possible qu'on pût aussi obtenir ces corps en traitant le trichlorure d'antimoine par les composés zinco-alcooliques, mais rien de tel n'a été essayé jusqu'ici.

Nomenclature. La nomenclature des bases phosphorées, arséniées et antimoniées est la même que celle des ammoniaques proprement dites. Seulement, dans la série du phosphore, on remplace le mot amine par le mot *phosphine;* dans la série de l'arsenic, on le remplace par le mot *arsine*, et, dans celle de l'antimoine, on y substitue le mot *stibine*.

Ainsi, les composés $(C^2H^5)^3P$, $(C^2H^5)^3As$ et $(C^2H^5)^3Sb$ se nomment triéthyl-phosphine, triéthyl-arsine et triéthyl-stibine.

Les composés phosphorés, antimoniés ou arséniés du type ammonium, reçoivent encore des noms analogues à ceux des produits azotés du même ordre, le mot ammonium étant remplacé par les mots phosphonium, arsonium et stibium. Ainsi, l'on dira : oxyde hydraté de tétréthyl-phosphonium, iodure de tétraméthyl-arsonium, etc.

Propriétés des phosphines; 1° Les divers acides se combinent directement aux phosphines, en donnant des sels d'un phosphonium tertiaire :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}P,Cl$$

Triéthyl-phosphine. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de triéthyl-phosphonium.

2° Les phosphines se combinent directement aux éthers iodhydriques et fournissent l'iodure d'un phosphonium quaternaire :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P,I$$

Triéthyl-phosphine. — Iodure d'éthyle. — Iodure de tétréthyl-phosphonium.

Ces iodures, soumis à l'action de l'oxyde d'argent et de l'eau, donnent de l'iodure d'argent et l'hydrate du phosphonium quaternaire dont ils renferment les éléments.

3° Les phosphines tertiaires s'unissent directement soit à deux atomes de chlore, de brome ou d'iode, soit à un atome d'oxygène, de soufre, de sélénium ou de tellure. Parmi les composés ainsi formés

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\end{matrix}\right\}Az + \underset{\text{Anhydride d'un glycol.}}{R''\Theta} = \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)'\end{matrix}\right\}Az$$

Monamine tertiaire renfermant trois fois le résidu d'un glycol simple. — Monamine tertiaire renfermant deux fois le résidu d'un glycol simple et une fois celui d'un glycol bicondensé.

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\end{matrix}\right\}Az + \underset{\text{Chlorhydrine d'un glycol.}}{R''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\Cl\end{matrix}\right.} = \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ \left(\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2\right)'\end{matrix}\right\}Az,HCl$$

Monamine tertiaire renfermant trois fois le résidu d'un glycol simple. — Chlorhydrate d'une monamine tertiaire renfermant deux fois le résidu d'un glycol simple et une fois celui d'un glycol bicondensé.

Propriétés. Les propriétés des diverses ammoniaques composées dont nous venons d'indiquer la formation sont peu connues. Il en est toutefois une fondamentale : les résidus monoatomiques qui se substituent à H renferment toujours un atome d'hydrogène typique. Quel que soit le nombre de ces résidus, il est donc évident que le produit renferme toujours, comme l'ammoniaque, trois atomes d'hydrogène typique remplaçables par des radicaux d'alcools monoatomiques.

On pourra peut-être obtenir de tels corps en faisant agir sur les anhydrides des glycols, non plus l'ammoniaque, mais les monamines de divers degés dérivées des alcools monoatomiques :

$$\underset{\text{Anhydride d'un glycol.}}{R''\Theta} + \underset{\text{Monamine primaire.}}{\left.\begin{matrix}R'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{Monamine primaire dérivée d'un glycol et d'un alcool.}}{\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}R''\\R'\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az}$$

De fait, M. Wurtz a constaté que l'aniline se combine à l'oxyde d'éthylène; il n'a pas examiné les produits de la réaction.

Un autre caractère de ces bases, c'est qu'elles sont oxygénées, non-seulement à l'état de liberté, comme les hydrates d'ammoniums quaternaires dérivés des alcools monoatomiques, mais encore dans leurs chlorhydrates, bromhydrates et iodhydrates. Ce caractère

les rapproche des alcaloïdes oxygénés que nous étudierons plus loin, et que l'on rencontre tout formés dans les végétaux. Il est même probable que les alcaloïdes naturels appartiennent à ce groupe et que l'on pourra un jour en réaliser la synthèse.

On n'a encore appliqué aux ammoniaques composées dont nous venons de parler, aucune nomenclature satisfaisante.

Diamines dérivées des alcools diatomiques. Préparation. On obtient ces corps en faisant agir l'ammoniaque sur les bromures des radicaux hydrocarbonés diatomiques; leur mode de préparation est donc tout à fait semblable à celui des monamines que l'on obtient en faisant réagir les éthers simples des alcools monoatomiques sur l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^{4''}Br^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)} = \underset{\text{Bromure d'éthylène-diammonium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2,Br^2}$$

$$\underset{\text{Éthylène-diamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^{4''}Br^2} = \underset{\text{Bromure de diéthylène-diammonium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2,Br^2}$$

Propriétés. — 1° Ces ammoniaques se combinent facilement avec une molécule d'eau, en donnant des hydrates que la chaleur décompose.

2° Les diamines primaires, soumises à l'action de l'acide azoteux, donnent de l'azote, de l'eau et l'anhydride du glycol dont elles renferment le radical :

$$\underset{\text{Éthylène-diamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{2\left(\left.\begin{matrix}AzO'\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Azote.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Oxyde d'éthylène}}{C^2H^4O}$$

3° Dans celles de ces bases qui renferment encore de l'hydrogène typique, on peut substituer à ce corps de l'éthyle, du méthyle ou tout autre radical monoatomique. Seulement il paraît que toujours deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux molécules d'un radical et que l'on n'obtient jamais le remplacement d'un seul atome d'hydrogène.

Ces sels renferment le brome à deux états différents. Lorsqu'on les traite par l'azotate d'argent, un seul atome de brome est précipité.

Chauffés avec de l'oxyde d'argent et de l'eau, selon les conditions dans lesquelles on opère, et qui ne sont pas encore bien déterminées, ces bromures donnent lieu à deux réactions différentes.

Tantôt ils perdent un atome de brome à l'état d'acide bromhydrique, tandis que l'autre est remplacé par $H\Theta$; on obtient alors les hydrates d'ammoniums vinyliques, c'est-à-dire d'ammoniums dans lesquels le quatrième atome d'hydrogène est remplacé par le radical vinyle C^2H^3. Tantôt les deux atomes de brome sont remplacés par $H\Theta$; on a alors l'hydrate d'un ammonium oxéthylique, c'est-à-dire d'un ammonium dans lequel le quatrième atome d'hydrogène est remplacé par le radical oxéthyle $C^2H^3\Theta$:

$$\left[\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^4Br \end{matrix}\right\} P\Bigg]' Br + \left.\begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\right\} \Theta = 2\left(\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}\right\}) + \left.\left[\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} P\Bigg]'_{H}\right\} \Theta$$

Bromure de triéthyl-brométhyl-phosphonium. — Oxyde d'argent. — Bromure d'argent. — Hydrate de triéthyl-vinyl-phosphonium.

$$\left[\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^3 \\ C^2H^4Br \end{matrix}\right\} P\Bigg]' Br + \left.\begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\right\} \Theta + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$$

Bromure de triéthyl-brométhyl-phosphonium. — Oxyde d'argent. — Eau.

$$= 2\left(\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}\right\}) + \left.\left[\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^3\Theta \end{matrix}\right\} P\Bigg]'_{H}\right\} \Theta$$

Bromure d'argent. — Hydrate de triéthyl-oxéthyl-phosphonium.

Avec les bromures brométhyliques dérivés des arsines, la première de ces réactions est plus facile que la seconde.

Lorsqu'on traite les composés brométhyliques par l'hydrogène naissant, ce corps se substitue au brome du brométhyle et l'on retombe sur un composé tétréthylique :

$$\left[\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^4Br \end{matrix}\right\} P\Bigg]' Br + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\} + \left[\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} P\Bigg]' Br$$

Bromure de triéthyl-brométhyl-phosphonium. — Hydrogène. — Acide bromhydrique. — Bromure de tétréthyl-phosphonium.

En soumettant les bases oxéthyliques à l'action du perbromure de phosphore, on régénère les composés bromethyliques :

$$\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5O\end{matrix}\right\}P\right]'Br + PBr^5$$

Bromure de triéthyl-oxéthyl-phosphonium. — Perbromure de phosphore.

$$= PBr^3O + \left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^4Br\end{matrix}\right\}P\right]'Br + \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}$$

Oxybromure de phosphore. — Bromure de triéthyl-bromethyl-phosphonium. — Acide bromhydrique.

Les bromures bromethyliques, obtenus au moyen des phosphines des arsines ou des stibines, peuvent se combiner avec une nouvelle molécule des diverses ammoniaques tertiaires, en donnant naissance à des bromures d'ammoniums diatomiques :

$$\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^4Br\end{matrix}\right\}P\right]'Br + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P = \left[\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P^2\right]''Br^2$$

Bromure de triéthyl-bromethyl-phosphonium. — Triéthyl-phosphine. — Bromure d'éthylène diphosphonium hexéthylique.

Les bromures bromethyliques dérivés des amines ne se combinent pas à une seconde molécule d'ammoniaque tertiaire. Mais ces bases que l'on ne peut obtenir de la sorte s'obtiennent aisément par l'action des éthers iodhydriques des alcools monoatomiques sur les diamines primaires.

Ainsi, l'on prépare le bromure d'éthylène-diammonium hexéthylique correspondant au bromure d'éthylène-diphosphonium hexéthylique en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'éthylène diamine.

Dans les diverses réactions que nous venons d'exposer, les bromures des radicaux hydrocarbonés diatomiques se comportent comme les bromures monobromés des radicaux monoatomiques de la même série : le bromure d'éthylène $C^2H^{4''}Br^2$ fonctionne comme bromure d'éthyle bromé C^2H^4Br,Br. De fait, M. Hofmann s'est assuré que l'on obtient exactement les mêmes résultats lorsqu'on substitue le bromure d'éthyle bromé au bromure d'éthylène.

COMPOSÉS DE L'ARSENIC AVEC LES RADICAUX ALCOOLIQUES NE CORRESPONDANT PLUS AUX TYPES DE L'AMMONIAQUE OU DE L'AMMONIUM.

Nous avons vu que l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, en s'unissant à quatre radicaux d'alcools, donnent naissance à des composés complexes qui fonctionnent comme radicaux monoatomiques, et que nous avons rapportés au type ammonium AzH^4. — Nous avons vu, en outre, que si le nombre des radicaux alcooliques unis à ces corps n'est plus que de trois, les composés formés fonctionnent tantôt comme l'ammoniaque, c'est-à-dire s'unissent directement aux acides; c'est le cas des amines et des phosphines; et tantôt comme des radicaux composés diatomiques, c'est-à-dire s'unissent aux éléments: c'est le cas des phosphines, des arsines et des stibines.

On conçoit donc que si l'on pouvait obtenir des composés contenant seulement deux radicaux alcooliques, ou un seul de ces radicaux, ces composés fonctionneraient eux-mêmes comme des radicaux triatomiques ou tétratomiques.

De tels composés n'ont point été découverts jusqu'ici dans la série de l'azote et de l'antimoine. Mais on en connaît qui appartiennent aux séries du phosphore et de l'arsenic.

Ceux qui renferment de l'arsenic sont surtout bien définis, et méritent que nous nous y arrêtions un instant.

Lorsqu'on distille un mélange d'anhydride arsénieux et d'acétate de potasse, on obtient une liqueur fumante nommée liqueur de Cadet. Cette liqueur renferme de l'arsen-diméthyle ou cacodyle $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}As$; on la place dans un vase plein d'anhydride carbonique, pour éviter qu'elle ne s'enflamme, on la lave avec de l'eau bouillie, et après l'avoir fait digérer sur des fragments de potasse, on la distille.

Le produit distillé, traité par le bichlorure de mercure, donne un précipité de chlorure double de mercure et de cacodyle, qu'une distillation avec de l'acide chlorhydrique change en chlorure de cacodyle. Ce chlorure, distillé sur du zinc métallique, abandonne son chlore au métal, et le cacodyle devenu libre se dégage sous forme de vapeurs que l'on condense dans un récipient refroidi et plein d'anhydride carbonique.

Le cacodyle ainsi préparé répond à la formule $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}$. Il s'en

flamme spontanément à l'air en dégageant des vapeurs d'anhydride arsénieux.

Lorsqu'on fait arriver l'oxygène bulle à bulle dans du cacodyle, on donne d'abord naissance à du protoxyde de cacodyle $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}O$, puis à un bioxyde de cacodyle $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}O^2$, puis enfin à un acide, l'acide cacodylique $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

Le soufre se combine aussi directement au cacodyle, en donnant un protosulfure $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}S$ et un bisulfure $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}S^2$. De plus, lorsqu'on fait agir l'acide sulfhydrique sur certains cacodylates métalliques, on obtient des sulfocacodylates $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\M\end{matrix}\right\}S^2$.

Le cacodyle s'unit encore au chlore, au brome et à l'iode, et forme des composés représentés par les formules :

$(CH^3)^2As,Cl$	$(CH^3)^2As,Br$	$(CH^3)^2As,I$
Protochlorure de cacodyle.	Protobromure de cacodyle.	Proto-iodure de cacodyle.

Avec un grand excès d'oxygène, de chlore, de brome, de soufre, etc., le cacodyle peut aussi former les composés suivants qui correspondent au groupement X^3As :

$$(CH^3)^2As\ Cl^3$$
$$(CH^3)^2As\ Br^3$$
$$(CH^3)^2As\ I^3$$
$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}O^3$$
$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}S^3$$

Ces composés, moins stables que les précédents, reviennent facilement au groupement AsX^3 ; ainsi le trichlorure, le tribromure et le triiodure de cacodyle soumis à la distillation perdent une molécule de méthyle à l'état de chlorure, de bromure ou d'iodure, et il reste des corps qui répondent à la formule CH^3As,Cl^2 — CH^3As,Br^2, etc. Ce sont les chlorure, bromure ou iodure d'un nouveau radical CH^3As, qui est tétratomique et n'est point isolable.

Le chlorure CH^3As,Cl^2 et le bromure CH^3As,Br^2, soumis à l'influence de l'oxyde d'argent fournissent l'oxyde CH^3AsO et il se forme

du bromure ou du chlorure d'argent. L'oxyde ainsi formé est un oxyde indifférent.

On obtient aussi l'oxyde CH^3AsO^2, lequel fonctionne comme un anhydride acide bien caractérisé. L'acide auquel il donne naissance devrait être tétrabasique, et avoir pour formule $\left.\begin{matrix}CH^3As\\H^4\end{matrix}\right\}O^4$, mais on n'en connaît que le premier anhydride bibasique $\left.\begin{matrix}CH^3As\\H^2\end{matrix}\right\}O^3$.

L'arsen-monométhyle $As(CH^3)$ peut également s'unir à quatre atomes de chlore, de brome ou d'iode, en donnant les composés saturés CH^3AsCl^4, CH^3AsBr^4, CH^3AsI^4.

Le cacodyle soumis à l'action de l'iodure de méthyle donne de l'iodure de cacodyle et de l'iodure de tétraméthyl-arsonium.

$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\I\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(CH^3)^4As\\I\end{matrix}\right\}$$

Cacodyle. — Iodure de méthyle. — Proto-iodure de cacodyle. — Iodure de tétraméthyl-arsonium.

Ce dernier se résout par la distillation en iodure de méthyle et triméthyl-arsine.

$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^4As\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CH^3\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}As$$

Iodure de tétraméthyl-arsonium. — Iodure de méthyle. — Triméthyl-arsine.

La triméthyl-arsine peut être préparée facilement à l'aide de ce procédé. Son iodhydrate se scinde par la distillation en iodure de méthyle et cacodyle.

En résumé, on peut avec l'arsenic et les radicaux alcooliques obtenir facilement des composés correspondant au type ammonium et fonctionnant à la manière des radicaux monoatomiques.

Soumet-on ces corps à des influences dissociantes, le radical alcoolique se sépare à l'état de chlorure, de bromure ou d'iodure, et l'on obtient des composés moins saturés qui fonctionnent comme des radicaux d'une atomicité supérieure à un.

Tels sont l'arsen-monométhyle $[(CH^3)As]^{iv}$ qui n'existe pas à l'état de liberté, le cacodyle ou arsen-diméthyle $[(CH^3)^2As]'''$, la triéthyl-arsine $[(CH^3)^3As]''$, le tétraméthyl-arsonium $[(CH^3)^4As]$; jusqu'ici on n'a pas pu obtenir le composé saturé $(CH^3)^5As$ à l'état de pureté, mais les résultats des analyses rendent très-probable la production de ce corps dans l'action du zinc-méthyle sur l'iodure de tétraméthyl-arsonium.

$$2\left(\begin{matrix}(CH^3)^4As\\ I\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}Zn''\\ (CH^3)^2\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}Zn''\\ I^2\end{matrix}\Big\} + 2(CH^3)^5As$$

Iodure de tétra-méthyl-arsonium. - Zinc-méthyle. Iodure de zinc. Arsen-penta-méthyle.

En partant de la triéthyl-arsine on a pu préparer toute une série de composés éthylés, semblables aux précédents dont ils ne diffèrent que par la substitution du radical éthyle au radical méthyle.

Il est extrêmement probable que l'on obtiendrait des séries semblables avec l'antimoine ou le phosphore.

COMPOSÉS ORGANO-MÉTALLIQUES

Nous avons d'abord étudié sous la rubrique ammoniaques composés des corps formés par les métalloïdes de la famille de l'azote avec les radicaux alcooliques et rapportables au type de l'ammoniaque ou de l'ammonium.

Puis nous avons vu que l'arsenic, le phosphore, et probablement l'antimoine donnent avec les radicaux alcooliques des composés qui n'appartiennent pas à ces types.

Ces composés arsénicaux nous ont ainsi servi de transition entre les ammoniaques composées et les combinaisons des radicaux d'alcools avec les éléments qui n'appartiennent pas à la famille de l'azote. Ces derniers composés ont été nommés organo-métalliques.

Chaque élément ayant une atomicité maxima peut former avec les radicaux alcooliques un composé saturé qui correspond à cette atomicité. Il peut en outre former des composés qui renferment les radicaux alcooliques en plus faible proportion; ceux-ci jouent eux-même le rôle de radicaux et leur atomicité est égale au nombre de molécules du radical d'alcool qu'il faudrait leur ajouter pour avoir un composé saturé.

Comme en dehors de ce que nous venons de dire on ne peut guère faire de généralités sur les composés organo-métalliques, nous passerons rapidement en revue les principaux d'entre eux.

Éthylures de bismuth. Le bismuth faisant la transition entre les métalloïdes de la famille de l'azote et les autres éléments, les composés qu'il forme avec les radicaux d'alcools s'éloignent entièrement des propriétés des ammoniaques. Ce sont des radicaux composés comme les corps semblables dérivés de l'arsenic, mais ils ne

sont plus susceptibles de donner naissance à des ammoniums quaernaires.

On connaît deux éthylures de bismuth : Le bismuth-éthyle $Bi(C^2H^5)$ et le bismuth-triéthyle $Bi(C^2H^5)^3$.

Le bismuth-éthyle et le bismuth-triéthyle peuvent l'un et l'autre fixer deux atomes d'un corps monoatomique ou une quantité équivalente d'un autre corps; ils passent alors aux groupements BiX^3 et BiX^5.

On connaît aussi les méthylures de bismuth qui possèdent mêmes formules et mêmes propriétés.

Les éthylures et méthylures de bismuth présentent une extrême instabilité.

Éthylure, méthylure et amylure de zinc. On peut obtenir l'éthylure de zinc ou zinc-éthyle en chauffant pendant quinze ou vingt heures à 120° ou à 130° un mélange d'iodure d'éthyle et de zinc dans des tubes scellés à la lampe. On ouvre ensuite ces tubes et l'on en distille le contenu dans une cornue où l'on fait passer un courant d'anhydride carbonique. Le zinc-éthyle passe à 118°.

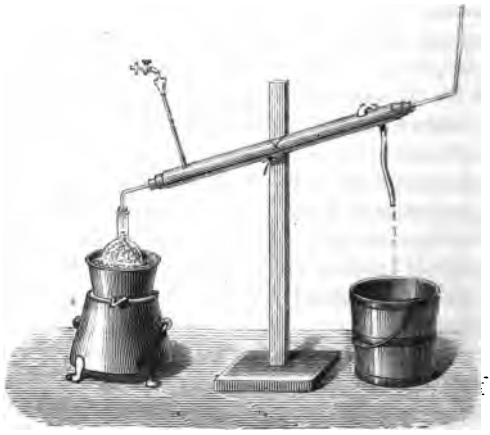


Fig. 51.

Récemment M. Beilstein a simplifié la préparation de ce corps en substituant au zinc un alliage de zinc et de sodium. Il introduit le mélange d'iodure d'éthyle et de cet alliage dans un ballon auquel

adapte un réfrigérant, afin que les vapeurs qui se produisent se condensent et retombent sans cesse dans l'appareil. Il suffit de chauffer pendant deux heures le ballon au bain-marie entre 60° et 70°, et d'en distiller ensuite le contenu au bain-d'huile. L'appareil est représenté figure 51.

Le zinc-éthyle a pour formule $Zn''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$.

Il s'enflamme à l'air avec production d'oxyde de zinc. Le chlore, le brome et l'iode le décomposent en formant du chlorure, du bromure ou de l'iodure de zinc, et du chlorure, du bromure ou de l'iodure d'éthyle.

L'oxygène, lorsqu'on le fait agir avec lenteur, transforme le zinc-éthyle en un produit cristallisé qui a pour formule $\left(C^2H^5\right)^2\left.\begin{matrix}Zn''\\ \\ \end{matrix}\right\}O^2$; c'est de l'éthylate de zinc représentant l'hydrate de ce métal $\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$, dont l'hydrogène est remplacé par l'éthyle. Cet éthylate, au contact de l'eau, se transforme en hydrate de zinc et alcool :

$$\underset{\text{Éthylate de zinc.}}{\left(C^2H^5\right)^2\left.\begin{matrix}Zn''\\ \\ \end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Hydrate de zinc.}}{\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2} + \underset{\text{Alcool.}}{2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

L'eau décompose instantanément le zinc-éthyle avec production d'hydrate de zinc et d'hydrure d'éthyle :

$$\underset{\text{Zinc-éthyle.}}{\left(C^2H^5\right)^2\left.\begin{matrix}Zn''\\ \\ \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Hydrate de zinc.}}{\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2} + \underset{\text{Hydrure d'éthyle.}}{2C^2H^6}$$

Le zinc-méthyle $Zn''(CH^3)^2$ peut être obtenu par un procédé identique au premier que nous avons décrit pour la préparation du zinc éthyle; il suffit de remplacer l'iodure d'éthyle par l'iodure de méthyle. Généralement on emploie une dissolution éthérée de ce dernier corps. Le produit que l'on obtient n'est plus alors du zinc-méthyle pur, mais bien une combinaison de zinc-méthyle et d'éther qui répond à la formule :

$$\left[\left(Zn''\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.\right)^2, \begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O\right)\right]$$

Le zinc-méthyle donne lieu à une série de doubles décompositions semblables à celles que nous avons signalées en parlant du zinc éthyle.

Le zinc-amyle s'obtient en chauffant en vase clos à 130° pendant 36 heures un mélange de zinc en poudre et de mercur-amyle.

$$\underset{\text{Mercur-amyle.}}{Hg''\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Zinc.}}{Zn''} = \underset{\text{Zinc-amyle.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Mercure.}}{Hg''}$$

C'est un liquide incolore, limpide, mobile, d'odeur amylique, d'une densité de 1,022 à 0°. Il bout sans décomposition à 220° et se détruit à 240°.

A l'air, il s'oxyde et se transforme successivement en amyl-amylate puis en amylate de zinc :

$$\underset{\text{Zinc-amyle.}}{2\left(Zn''\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Amyl-amylate de zinc.}}{2\left(Zn''\left\{\begin{matrix}OC^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.\right)}$$

$$\underset{\text{Zinc-amyle.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Amylate de zinc.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}OC^5H^{11}\\OC^5H^{11}\end{matrix}\right.}$$

Le zinc-éthyle et le zinc-méthyle peuvent aussi être préparés par le même procédé que le zinc-amyle, c'est-à-dire en chauffant du zinc avec du mercur-éthyle ou avec du mercur-méthyle.

Le zinc-méthyle, le zinc-éthyle et le zinc-amyle sont des réactifs précieux qui permettent de fixer du méthyle, de l'éthyle et de l'amyle dans les molécules organiques ; nous en avons vu des exemples dans la préparation de la triéthyl-phosphine et de la triméthyl-phosphine, et dans la synthèse de l'amylène.

Kali-éthyle et natri-éthyle. On obtient ces deux corps en abandonnant pendant quelque temps dans des tubes scellés à la lampe des mélanges de zinc-éthyle et de potassium, ou de zinc éthyle et de sodium. Le zinc se dépose et il se produit du kali-éthyle ou du natri-éthyle. On n'obtient cependant jamais ces corps à l'état isolé. Les produits qui se forment ne sont que des combinaisons de kali-éthyle ou de natri-éthyle avec le zinc-éthyle. Ces combinaisons sont cristallisables, leur composition est représentée par les formules :

$$\left[\left(\begin{matrix}Na\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\right)^2, \left(Zn''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.\right)\right]; \quad \left[\left(\begin{matrix}K\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\right)^2, \left(Zn''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.\right)\right]$$

Le natri-éthyle et le kali-éthyle s'enflamment à l'air. Leur propriété la plus remarquable est la faculté qu'ils ont d'absorber l'anhydride carbonique en donnant naissance à un propionate alcalin :

$$\left.\begin{matrix}Na\\C^2H^5\end{matrix}\right\} + C\Theta''\Theta = \left.\begin{matrix}C^2H^5(C\Theta)\\Na\end{matrix}\right\}\Theta$$

Natriéthyle. Anhydride carbonique. propionate de soude.

Le méthyle donne avec le potassium et le sodium des composés analogues à ceux que fournit l'éthyle. Avec le kali-méthyle et l'anhydride carbonique, on produit de l'acétate de potasse, par addition directe.

Éthylure et méthylure de magnésium. Le magnésium en poudre réagit sur les iodures d'éthyle et de méthyle; il se produit dans ces réactions de l'éthylure ou du méthylure de magnésium dont les formules sont :

$$Mg''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad Mg''\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$$

Ces corps ont les mêmes propriétés que le zinc-éthyle et le zinc-méthyle.

Éthylure et méthylure d'aluminium. En chauffant pendant 24 heures à 130° un mélange d'iodure d'éthyle et d'aluminium, on obtient un liquide volatil à 350°, qui a pour formule $Al^2(C^2H^5)^3I^3$. Ce corps s'enflamme à l'air et décompose l'eau en produisant de l'hydrate d'alumine, de l'acide iodhydrique et probablement de l'hydrure d'éthyle :

$$Al^2(C^2H^5)^3I^3 + 6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = \left.\begin{matrix}Al^{2vi}\\H^6\end{matrix}\right\}\Theta^6 + 3C^2H^6 + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right)$$

Iodure d'aluminium-triéthyle. Eau. Hydrate d'aluminium. Hydrure d'éthyle. Acide iodhydrique

Plus récemment, MM. Odling et Buckton ont obtenu l'aluminium-éthyle et l'aluminium-méthyle, en chauffant au bain-marie pendant quelques heures du mercur-éthyle ou du mercur-méthyle avec des feuilles d'aluminium. Contrairement à tout ce qu'on était en droit d'attendre, ces deux corps présentent des densités de vapeurs qui leur assignent les formules $Al(C^2H^5)^3$ et $Al(CH^3)^3$ au lieu de $Al^2(C^2H^5)^6$ et $Al^2(CH^3)^6$.

L'aluminium-éthyle est un liquide incolore mobile qui ne se modifie pas à 18°. Exposé à l'air, il répand des fumées épaisses, et s'enflamme même spontanément, lorsqu'il est en couche mince; la densité de sa vapeur déterminée à 234° par le procédé de Gay-Lussac, a été trouvée égale à 4,5; la densité théorique pour la formule $Al(C^2H^5)^3$ étant 3,9, et celle pour la formule $Al^2(C^2H^5)^6$ étant 7,8. L'eau décom-

pose l'aluminium-éthyle avec violence ; l'iode le transforme en dérivés iodés avec production d'iodure d'éthyle.

L'aluminium-méthyle bout à 130°, et se solidifie à quelques degrés au-dessus de 0, ses propriétés chimiques sont les mêmes que celles de l'aluminium-éthyle. Sa densité de vapeur à 240° est 2,8, la densité théorique pour la formule $Al(CH^3)^3$ étant 2,5 ; toutefois à 160°, la densité de vapeur de l'aluminium-méthyle est 4,40, nombre qui se rapproche de la formule théorique 5,0, calculée pour la formule $Al^2(CH^3)^6$. L'aluminium-méthyle appartient donc à cette classe de corps dont les densités de vapeur sont anomales dans certaines circonstances, soit parce que ces corps existent dans deux états moléculaires de condensation, soit parce que leurs vapeurs n'acquièrent leur élasticité parfaite, que lorsqu'elles sont portées à une température très-élevée au-dessus des points d'ébullition de leurs liquides, soit parce qu'ils se dissocient à partir d'une certaine température. On peut se demander, en conséquence, si l'unique densité de vapeur observée du chlorure aluminique, correspond à la densité élevée de l'aluminium-méthyle, et si ces deux densités de vapeurs ne sont pas anomales, et par conséquent impropres à servir de base à la détermination des formules générales des composés aluminiques.

Stannures d'éthyle et de méthyle. — L'étain est un corps tétratomique ; il doit donc pouvoir s'unir au maximum avec quatre molécules du radical éthyle ou du radical méthyle, en formant des composés saturés. De plus, on conçoit que l'étain puisse se combiner à trois, deux ou une molécule d'un radical alcoolique et donner ainsi des composés non saturés fonctionnant comme des radicaux d'une atomicité égale au nombre de molécules d'éthyle ou de méthyle qui leur manquent pour passer à l'état de saturation.

Ainsi l'on aurait :

Le tétrastannéthyle et le tétrastanméthyle $\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(C^2H^5)^4\end{matrix}\right\}$ et $\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(CH^3)^4\end{matrix}\right\}$; le tristannéthyle et le tristanméthyle, tous deux radicaux monoatomiques $\left(\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}\right)'$ et $\left(\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(CH^3)^3\end{matrix}\right\}\right)'$;

Le distannéthyle et le distanméthyle, tous deux radicaux diatomiques $\left(\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}\right)''$ et $\left(\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(CH^3)^2\end{matrix}\right\}\right)''$;

Le monostannéthyle et le monostanméthyle $\left(\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\right)'''$ et

$\left(\begin{matrix}Sn^{IV}\\ CH^3\end{matrix}\right)'''$, fonctionnant l'un et l'autre comme radicaux triatomiques.

Tous ces composés sont connus, à l'exception du monostannéthyle et du monostanméthyle ; ceux d'entre eux qui ont une atomicité impaire, répondent, lorsqu'ils sont libres, à des formules doubles des précédentes.

Lorsqu'on chauffe de l'iodure d'éthyle avec un alliage de zinc et de sodium très-chargé de métal alcalin, en ayant soin de mettre un grand excès d'alliage, tout l'iode se porte sur le sodium et l'on obtient trois liquides que l'on peut séparer par distillation fractionnée. Ce sont :

Le tétrastannéthyle $Sn(C^2H^5)^4$;

Le tristannéthyle libre $\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\ Sn(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}$;

Le distannéthyle $Sn(C^2H^5)^2$.

Si l'on fait agir l'iode, sur le tristannéthyle, on obtient un iodure huileux de ce radical :

$$\underset{\text{Tristannéthyle.}}{\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\ Sn(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Iode.}}{\left.\begin{matrix}I\\ I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Iodure de tristannéthyle.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\ I\end{matrix}\right\}\right)}$$

Avec le distannéthyle, l'iode produit un diiodure cristallisé qui a pour formule $Sn(C^2H^5)^2I^2$.

Le tétrastannéthyle est, au contraire, incapable de se combiner directement à l'iode. Lorsqu'on chauffe un mélange de ces deux corps, une molécule d'éthyle s'élimine à l'état d'iodure et l'iode s'y substitue. On obtient ainsi l'iodure de tristannéthyle :

$$\underset{\text{Tétrastannéthyle.}}{Sn(C^2H^5)^4} + \underset{\text{Iode.}}{\left.\begin{matrix}I\\ I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Iodure de tristannéthyle.}}{\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\ I\end{matrix}\right\}}$$

L'iodure de tristannéthyle, chauffé avec de l'iode, perd de nouveau une molécule d'éthyle, à laquelle se substitue un atome d'iode et donne naissance à l'iodure de distannéthyle :

$$\underset{\text{Iodure de tristannéthyle.}}{\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\ I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Iode.}}{\left.\begin{matrix}I\\ I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Diiodure de distannéthyle.}}{\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\ I^2\end{matrix}\right\}}$$

Enfin, l'iodure de distannéthyle, chauffé avec l'iode, se transforme en iodure d'éthyle et iodure d'étain :

$$\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\ I^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}I\\ I\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ I\end{matrix}\right\}\right) + SnI^4$$

Iodure de distannéthyle. — Iode. — Iodure d'éthyle. — Biiodure d'étain.

Avec l'acide chlorhydrique on obtient des résultats semblables. Chauffe-t-on des quantités de cet acide et de tétrastannéthyle respectivement proportionnelles à leurs poids moléculaires, on obtient du chlorure de tristannéthyle et de l'hydrure d'éthyle. Fait-on réagir sur le tétrastannéthyle une quantité d'acide chlorhydrique double ou quadruple, deux ou quatre fois plus d'éthyle s'élimine à l'état d'hydrure, et finalement, il reste du chlorure de distannéthyle ou du bichlorure d'étain :

$$Sn(C^2H^5)^4 + \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\ Cl\end{matrix}\right\} + C^2H^6$$

Tétrastannéthyle. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de tristannéthyle. — Hydrure d'éthyle.

$$Sn(C^2H^5)^4 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\ Cl^2\end{matrix}\right\} + 2C^2H^6$$

Tétrastannéthyle. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de distannéthyle. — Hydrure d'éthyle.

$$Sn(C^2H^5)^4 + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Sn\\ Cl^4\end{matrix}\right\} + 4C^2H^6$$

Tétrastannéthyle. — Acide chlorhydrique. — Bichlorure d'étain. — Hydrure d'éthyle.

Ainsi, l'on peut éliminer, molécule à molécule, l'éthyle que ces composés renferment et le remplacer par le chlore ou l'iode. On peut aussi remplacer l'iode par de l'éthyle et remonter des composés éthylés inférieurs à l'éthylure saturé : MM. Frankland et Buckton ont reconnu qu'il se forme du tétrastannéthyle, lorsqu'on fait réagir de l'iodure de distannéthyle sur le zinc-éthyle :

$$\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\ I^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Zn''\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Zn''\\ I^2\end{matrix}\right\} + Sn(C^2H^5)^4$$

Iodure de distannéthyle. — Zinc-éthyle. — Iodure de zinc. — Tétrastannéthyle.

M. Cahours s'est également assuré que le zinc méthyle réagit sur l'iodure de tristannéthyle en donnant un composé qui représente le tétrastannéthyle dont une molécule d'éthyle est remplacée par une molécule de méthyle.

Pendant longtemps, attribuant à l'étain un équivalent moitié moindre que le poids atomique que nous avons adopté, on écrivait le tétrastannéthyle $Sn(C^2H^5)^2$ et le distannéthyle $Sn(C^2H^5)$, quant au tristannéthyle, il recevait la formule $Sn^2(C^2H^5)^5$. Les densités de vapeur des

deux premiers de ces produits obligent à en doubler les formules ; les réactions si nettes dans lesquelles on voit l'éthyle successivement remplacé par le chlore ou l'iode, et l'existence d'un stannure double d'éthyle et de méthyle saturé et renfermant une seule fois le radical méthyle, démontrent chimiquement, d'ailleurs, que les poids moléculaires adoptés pour ces corps en partant de leurs densités de vapeur sont les vrais. Par suite, l'étain entrerait toujours dans ces composés pour deux atomes, si on lui attribuait un poids atomique égal à son ancien équivalent. Cela nous conduit à prendre un poids atomique double de cet équivalent, puisque le poids atomique d'un corps est la plus petite quantité pondérable de ce corps qui puisse entrer dans une molécule. L'étude des stannures d'éthyle confirme donc le nouveau poids atomique de l'étain.

Les iodures de distannéthyle et de tristannéthyle, traités par les alcalis, donnent les hydrates correspondants ; ces hydrates sont basiques et susceptibles de donner des sels bien déterminés, lorsqu'on les fait réagir sur les acides :

$$\underset{\text{Iodure de distannéthyle.}}{\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\ I^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Hydrate de distannéthyle.}}{\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Iodure de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\ I\end{matrix}\right\}\right)}$$

$$\underset{\text{Iodure de tristannéthyle.}}{\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\ I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Hydrate de tristannéthyle.}}{\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\ H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Iodure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\ I\end{matrix}\right\}}$$

En substituant, dans les précédentes opérations, l'iodure de méthyle à l'iodure d'éthyle, on obtient des composés méthyliques tout à fait analogues aux précédents par leurs formules et leurs propriétés.

A cause des formules par lesquelles on représentait anciennement les stannures d'éthyle et de méthyle, les composés que nous nommons tétrastannéhyle et tétrastan-méthyle ont porté jusqu'ici les noms de distannéthyle et de distan-méthyle, et ceux que nous nommons tristannéthyle et tristan-méthyle, les noms de sesquistannéthyle et de sesquistan-méthyle ; enfin, le distannéthyle et le distanméthyle avaient été appelés stannéthyle et stanméthyle.

Plomb-éthyle et plomb-méthyle. — On peut obtenir l'éthylure et le méthylure de plomb en faisant réagir l'iodure d'éthyle ou l'iodure de méthyle sur un alliage de plomb et de sodium, mais on

prépare plus facilement ces composés en faisant réagir le zinc-éthyle ou le zinc-méthyle sur le chlorure de plomb.

Les compsés qui se forment dans ces réactions ont pour formules : $Pb(C^2H^5)^4$ et $Pb(CH^3)^4$. La réaction qui leur donne naissance est la suivante :

$$\underset{\text{Chlorure de plomb.}}{2PbCl^2} + \underset{\text{Zinc-éthyle ou zinc-méthyle.}}{\begin{matrix}2[Zn(C^2H^5)^2]\\ \text{ou}\\ 2[Zn(CH^3)^2]\end{matrix}} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{2\left(\begin{matrix}Zn\\ Cl^2\end{matrix}\right)} + \underset{\text{Plomb.}}{Pb} + \underset{\text{Plomb-éthyle ou plomb-méthyle.}}{\begin{matrix}Pb(C^2H^5)^4\\ \text{ou}\\ Pb(CH^3)^4\end{matrix}}$$

Le plomb-éthyle et le plomb-méthyle représentent la limite de saturation des composés plombiques, et par suite ne se comportent pas comme des radicaux. Mais vient-on à chauffer ces corps avec de l'acide chlorhydrique ou avec de l'iode, une molécule d'éthyle ou de méthyle s'élimine à l'état d'hydrure ou d'iodure, et l'on donne naissance à des corps dont la composition est représentée par les formules $Pb(C^2H^5)^3I$, $Pb(C^2H^3)^3Cl$, $Pb(CH^3)^3I$ et $Pb(CH^3)^3Cl$. Les réactions dans lesquelles ces composés se produisent sont exprimées par les équations suivantes :

$$\underset{\text{Plomb-éthyle.}}{Pb(C^2H^5)^4} + \underset{\text{Iode.}}{\left.\begin{matrix}I\\ I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Iodure de plombo-triéthyle.}}{Pb(C^2H^5)^3I}$$

$$\underset{\text{Plomb-méthyle.}}{Pb(CH^3)^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Hydrure de méthyle.}}{CH^4} + \underset{\text{Chlorure de plombo-triméthyle.}}{Pb(CH^3)^3Cl}$$

L'existence du plomb-éthyle et du plomb-méthyle nous a déjà servi à démontrer la tétratomicité du plomb.

Éthylure et méthylure de mercure. Le mercure forme avec les radicaux alcooliques des composés de deux ordres ; avec l'éthyle et le méthyle on a :

Le mercuroso-méthyle $Hg''(CH^3)$, Le mercuroséthyle $Hg''(C^2H^5)$.

Le mercuri-méthyle $Hg''(CH^3)^2$, Le mercur-éthyle $Hg''(C^2H^5)^2$.

Lorsqu'on fait réagir les iodures d'éthyle ou de méthyle sur le mercure, il se forme des produits représentés par les formules $Hg(C^2H^5)I$ et $Hg(CH^3)I$. Ces composés sont envisagés comme les iodures de radicaux monoatomiques particuliers, le mercuroséthyle $Hg''(C^2H^5)$ et le mercuroso-méthyle $Hg''(CH^3)$. Ces radicaux n'existent pas à l'état de liberté. Il est bien évident que si on parvenait à les

isoler, leur molécule serait $\left.\begin{matrix}Hg''(C^2H^5)\\Hg''(C^2H^5)\end{matrix}\right\}$ et $\left.\begin{matrix}Hg''(CH^3)\\Hg''(CH^3)\end{matrix}\right\}$, puisque les radicaux d'atomicité impaire ne peuvent devenir libres sans se combiner à eux-mêmes.

On peut, dans les iodures de mercuroséthyle ou de mercuroso-méthyle, substituer à l'iode, le chlore, le brome, le cyanogène et même le groupe HO. Dans ce dernier cas on obtient des hydrates qui réagissent sur les acides en donnant naissance à des sels.

Si l'on fait réagir le zinc-éthyle ou le zinc-méthyle sur les iodures de mercuroséthyle ou de mercuroso-méthyle, on obtient soit le mercur-éthyle, soit le mercuri-méthyle, soit le mercuri-méthyléthyle.

$$2[Hg''(C^2H^5)I] + Zn''(C^2H^5)^2 = \left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\} + 2[Hg''(C^2H^5)^2]$$

Iodure de mercuroséthyle — Zinc-éthyle. — Iodure de zinc. — Mercur-éthyle.

$$2[Hg''(CH^3)I] + Zn''(CH^3)^2 = \left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\} + 2[Hg''(CH^3)^2]$$

Iodure de mercuroso-méthyle. — Zinc-méthyle. — Iodure de zinc. — Mercuri-méthyle.

$$2[Hg''(C^2H^5)I] + Zn''(CH^3)^2 = \left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\} + 2[Hg''(C^2H^5)(CH^3)]$$

Iodure de mercuroséthyle. — Zinc-méthyle. — Iodure de zinc. — Mercuri-méthyl-éthyle.

Le mercure forme avec l'amyle et l'allyle des combinaisons correspondantes, douées de propriétés analogues et représentées par des formules parallèles.

MM. Frankland et Duppa ont réussi tout récemment à préparer le mercur-éthyle, le mercur-méthyle et le mercur-amyle d'une manière bien plus simple. Ils chauffent un mélange d'amalgame de sodium, d'iodure de méthyle, d'éthyle ou d'amyle et d'éther acétique. Ce dernier n'a qu'une action de présence. A la fin de l'opération, on distille, on lave le produit avec une solution alcaline d'abord, avec de l'eau ensuite, on le dessèche et on le rectifie une dernière fois. Dans le cas du mercur-amyle, il faut distiller dans un courant de vapeur d'eau, sinon le corps se décompose.

Les composés de mercure et d'un radical alcoolique ont cette propriété, que lorsqu'on les chauffe avec du zinc, du cadmium ou même de l'aluminium, le mercure est déplacé par ces métaux. Ils fournissent donc une méthode très-simple pour obtenir les composés organo-métalliques du zinc, du cadmium ou de l'aluminium.

Nous avons montré ailleurs quel appui les composés organo-mé-

talliques du mercure donnent au poids atomique que nous avons adopté pour ce métal.

Siliciures d'éthyle et de méthyle. MM. Friedel et Crafts ont obtenu le silicium-éthyle, en chauffant pendant trois heures à 160°, dans des tubes scellés à la lampe, un mélange de chlorure de silicium et de zinc-éthyle, contenant deux molécules du second de ces corps pour chaque molécule du premier.

Lorsqu'on ouvre les tubes, il s'échappe des gaz qu'on laisse perdre. On distille ensuite. Le produit qui passe au-dessous de 130° renferme du silicium-éthyle mêlé de chlorure de silicium inaltéré. On le met de côté pour être ultérieurement chauffé avec du zinc-éthyle, quand on fera une nouvelle opération.

Ce qui reste dans l'appareil distillatoire, lorsque la température a atteint 130°, est lavé à l'eau, puis avec une solution alcaline, afin de décomposer les dernières traces de chlorure silicique. On le distille ensuite avec de l'eau, et on le sépare, par décantation, de l'eau qui a distillé en même temps que lui.

Le silicium-éthyle ainsi obtenu renferme encore quelques traces d'un produit oxygéné qu'on lui enlève en l'agitant à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique concentré, dans lequel il ne se dissout pas, tandis que cette impureté s'y dissout. En dernier lieu, on lave à l'eau le produit insoluble dans l'acide sulfurique, on le dessèche sur du chlorure de calcium et on le distille. Il est alors parfaitement pur.

Le silicium-éthyle $Si^{IV}\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$ bout à 153°, sa densité de vapeur a été trouvée égale à 5,13 (théorie = 4,99). Il est insoluble dans l'eau, les solutions alcalines, l'acide sulfurique concentré et les acides en général. L'acide azotique ne l'attaque pas; il est plus léger que l'eau, et brûle avec une flamme très-éclairante en répandant des fumées blanches de silice.

Soumis à l'action du chlore, le silicium-éthyle échange un atome d'hydrogène contre ce métalloïde et donne un composé $C^8SiH^{19}Cl$, qui représente du chlorure de nonyle $C^9H^{19}Cl$, dans lequel un atome de silicium tient la place d'un atome de carbone :

$$\underset{\text{Silicium éthyle.}}{Si(C^2H^5)^4} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure de silico-nonyle.}}{SiC^8H^{19}Cl}$$

En traitant ce chlorure par l'acétate de potassium en dissolution dans l'alcool, MM. Friedel et Crafts sont parvenus à remplacer le chlore par l'oxacétyle, et ont obtenu un éther acétique, lequel, saponifié au moyen d'une solution alcoolique de potasse, a fourni l'alcool silico-nonylique $\left.\begin{matrix}SiC^8H^{19}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$.

$$1^\circ\quad \left.\begin{matrix}SiC^8H^{19}\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}SiC^8H^{19}\\C^2H^3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$$

Chlorure de silico-nonyle. — Acétate de potassium. — Chlorure de potassium. — Acétate de silico-nonyle.

$$2^\circ\quad \left.\begin{matrix}SiC^8H^{19}\\C^2H^3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}SiC^8H^{19}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Acétate de silico-nonyle. — Hydrate de potassium. — Acétate de potassium. — Alcool silico-nonylique.

Le silicium-méthyle, $S^{IV}\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$ a été préparé par les mêmes chimistes au moyen d'une méthode analogue. Ils ont d'abord chauffé du zinc avec de l'iodure de méthyle à 120° pendant plusieurs jours, en laissant échapper les gaz de temps à autre, et ont ensuite distillé. Le produit qui était un mélange d'iodure de méthyle et de zinc-méthyle, a été enfermé dans des tubes scellés à la lampe avec du zinc et du chlorure de silicium. Le zinc était destiné à transformer le reste de l'iodure de méthyle en zinc-méthyle. On a chauffé d'abord les tubes à 120° pendant 12 heures pour opérer cette transformation, puis à 200° pendant 10 heures pour déterminer la réaction du zinc-méthyle sur le chlorure de silicium. Le contenu des tubes a été distillé, et le produit condensé dans un mélange de glace et de sel marin, lavé avec une solution aqueuse de potasse pour décomposer le chlorure silicique ou le zinc-méthyle inattaqué. Finalement le silicium-méthyle a été soumis à la distillation.

C'est un liquide volatil à 30-31°, et qui brûle avec une flamme éclairante en répandant des fumées de silice. Sa densité de vapeur déterminée par l'expérience est 3,058; la théorie exigerait 3,045.

RADICAUX OXYGÉNÉS

L'expérience démontre que dans les radicaux hydrocarbonés, on peut substituer Θ à H^2 autant de fois qu'il y a, dans ces radicaux, d'atomes de carbone non saturés unis à H^2. Ainsi dans l'éthyle $\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2\end{matrix}\right.$, la substitution est possible une fois; dans l'éthylène $\left\{\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}\right.$. Elle est possible deux fois. Il en est de même dans le glycéryle $\left\{\begin{matrix}CH^2\\CH\\CH^2\end{matrix}\right.$. Dans le radical hypothétique $C\left\{\begin{matrix}CH^2\\CH^2\\CH^2\\CH^2\end{matrix}\right.$ la substitution serait possible quatre fois et ainsi de suite.

Les radicaux oxygénés qui se produisent ainsi donnent naissance à une série de corps parallèle à celle que fournissent les radicaux hydrocarbonés dont ils dérivent. Seulement, comme ils sont électronégatifs, ils donnent des acides lorsqu'ils se combinent avec l'oxydryle; c'est à cause de cette propriété qu'on leur a donné le nom de radicaux acides.

Peu de radicaux acides sont connus à l'état isolé, et il n'est pas bien certain que le petit nombre de corps que l'on a décrits comme tels aient bien réellement la constitution qu'on leur attribue.

Les radicaux acides isolés qui ont été décrits sont : le benzoïle. $\left.\begin{matrix}C^7H^5\Theta\\C^7H^5\Theta\end{matrix}\right\}$, le cuminyle $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\Theta\\C^{10}H^{11}\Theta\end{matrix}\right\}$ et le butyryle $\left.\begin{matrix}C^4H^7\Theta\\C^4H^7\Theta\end{matrix}\right\}$.

Ces corps ont été obtenus, soit en faisant agir l'amalgame de sodium sur leurs chlorures :

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^4H^7\Theta\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C^4H^7\Theta\\C^4H^7\Theta\end{matrix}\right\}$$

Chlorure de butyryle. — Sodium. — Chlorure de sodium. — Butyryle.

soit par l'action de leurs chlorures sur un composé du même radical avec un métal alcalin :

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5\Theta\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^5\Theta\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^7H^5\Theta\\C^7H^5\Theta\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chlorure de benzoïle. — Benzoïlure de potassium. — Benzoïle libre. — Chlorure de potassium.

Les composés d'un métal alcalin et d'un radical acide, dont nous parlons, se produisent lorsqu'on traite une aldéhyde par un métal de cette classe :

$$2\left(\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}) + \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} + 2\left(\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\})$$

Aldéhyde benzoïque. — Potassium. — Hydrogène. — Benzoïlure de potassium.

Propriétés. Les propriétés de ces corps ont été fort peu étudiées jusqu'ici ; on sait seulement que, sous l'influence de la potasse caustique et de la chaleur, le cuminyle donne de l'acide cuminique et de l'hydrure de cuminyle :

$$\begin{matrix}C^{10}H^{11}O\\C^{10}H^{11}O\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}C^{10}H^{11}O\\K\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C^{10}H^{11}O\\H\end{matrix}\Big\}$$

Cuminyle. — Potasse. — Cuminate de potasse. — Hydrure de cuminyle.

Aucun radical acide d'une atomicité supérieure à un n'est connu à l'état de liberté.

ACIDES ORGANIQUES

Les acides organiques sont des hydrates de radicaux oxygénés. Ils peuvent renfermer des quantités variables d'hydrogène typique ; de là leur division naturelle en acides mono, di, tri,... *n* atomiques.

En outre, on a à considérer dans les acides la basicité, c'est-à-dire la propriété qu'ont leurs atomes d'hydrogène typique de pouvoir être remplacés par des métaux, sous l'influence des bases puissantes. On sait que la basicité n'est point toujours égale à l'atomicité.

Il est évident qu'un acide monoatomique sera toujours monobasique; mais, parmi les acides diatomiques, il peut en exister de mono et de bibasiques; parmi les acides triatomiques, de mono, de bi et de tribasiques. En général, une classe d'acides d'une atomicité donnée renferme autant de groupes d'acides de basicité différente, qu'il y a d'unités dans le nombre qui indique l'atomicité de tous ces acides.

Il est donc nécessaire de subdiviser la classe des acides diatomiques en deux : celle des acides diatomiques et monobasiques, et celle des acides diatomiques et bibasiques. De même, la classe des acides triatomiques devra être subdivisée en trois, celle des acides

tétratomiques en quatre, et ainsi de suite; d'ailleurs, nous devons nous hâter d'ajouter que toutes ces classes sont loin d'être remplies.

ACIDES MONOATOMIQUES

Ces acides dérivent des alcools de même atomicité, par la substitution de O à H^2. Ils renferment donc tous, deux atomes d'oxygène. A chaque série d'hydrocarbures, correspond une série d'alcools monoatomiques. A chacune d'elles correspond aussi une série d'acides monoatomiques.

Ainsi, l'on a :

HYDROCARBURES.

C^nH^{2n+2} C^nH^{2n} C^nH^{2n-2} C^nH^{2n-4} C^nH^{2n-6} C^nH^{2n-8}. . . . etc.

ALCOOLS.

$C^nH^{2n+2}O$ $C^nH^{2n}O$ $C^nH^{2n-2}O$ $C^nH^{2n-4}O$ $C^nH^{2n-6}O$ $C^nH^{2n-8}O$. . . etc.

ACIDES.

$C^nH^{2n}O^2$ $C^nH^{2n-2}O^2$ $C^nH^{2n-4}O^2$ $C^nH^{2n-6}O^2$ $C^nH^{2n-8}O^2$ $C^nH^{2n-10}O^2$. . . . etc.

Les acides les plus nombreux et les mieux étudiés sont ceux qui appartiennent aux séries $C^nH^{2n}O^2$, $C^nH^{2n-2}O^2$, $C^nH^{2n-8}O^2$ et $C^{2n}H^{n-10}O^2$ autres séries, on ne connaît qu'un petit nombre de termes.

Les acides des séries $C^nH^{2n}O^2$ et $C^nH^{2n-8}O^2$ ayant un grand nombre de caractères communs, nous les étudierons en bloc, nous bornant à signaler les particularités que l'on observe dans chacune de ces séries.

Quant aux acides $C^nH^{2n-2}O^2$ et $C^nH^{2n-10}O^2$, ils diffèrent trop des autres par leurs propriétés et leur constitution pour pouvoir être étudiés avec eux. Nous leur consacrerons un article spécial.

ACIDES APPARTENANT AUX SÉRIES $C^nH^{2n}O^2$ et $C^nH^{2n-8}O^2$.

Préparation. — *Premier procédé.* On traite un alcool par le noir de platine, au contact de l'air, ou par tout autre agent d'oxydation ; il se produit de l'eau et l'acide correspondant :

$$2\left(\begin{matrix}\text{C}\\\text{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\\\text{H}\\\hline\text{H}\\\text{H}\\\text{OH}\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}\text{O}\\\text{O}\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}\Big) + 2\left(\begin{matrix}\text{C}\\\text{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\\\text{H}\\\hline\text{O}''\\\text{OH}\end{matrix}\right.\right)$$

Alcool. Oxygène. Eau. Acide acétique.

Deuxième procédé. On soumet les aldéhydes à des actions oxydantes. Ces corps fixent un atome d'oxygène et se transforment en acides :

$$2\left(\begin{matrix}\text{C}\\\text{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\\\text{H}\\\hline\text{O}''\\\text{H}\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}\text{O}\\\text{O}\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}\text{C}\\\text{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\\\text{H}\\\hline\text{O}''\\\text{OH}\end{matrix}\right.\right)$$

Aldéhyde acétique. Oxygène. Acide acétique.

Troisième procédé. On fait agir l'anhydride carbonique sur un composé du potassium avec un radical alcoolique :

$$\begin{matrix}\text{C}\\\text{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\\\text{H}\\\hline\text{H}\\\text{H}\\\text{K}\end{matrix}\right. + \text{CO}^2 = \begin{matrix}\text{C}\\\text{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\\\text{H}\\\hline\text{H}\\\text{H}\\\text{CO}^2\text{K}\end{matrix}\right.$$

Kaliéthyle. Anhydride carbonique. Propionate de potasse.

Ce procédé serait probablement général, comme les deux autres, si ce n'était la difficulté d'unir le potassium ou le sodium aux divers radicaux alcooliques. On a préparé de cette manière les acides acétique et propionique.

Quatrième procédé. Dans la série aromatique, M. Kékulé est parvenu à préparer synthétiquement l'acide benzoïque et ses homologues, en faisant agir simultanément du sodium et de l'anhydride carbonique sur les hydrocarbures fondamentaux monobromés des séries inférieures (benzine, toluène, etc).

$$\text{C}^6\text{H}^5\text{Br} + \left.\begin{matrix}\text{Na}\\\text{Na}\end{matrix}\right\} + \text{CO}^2$$

Benzine monobromée. Sodium. Anhydride carbonique.

$$= \left(\left.\begin{matrix}\text{Na}\\\text{Br}\end{matrix}\right\}\right) + \underbrace{\left[\left.\begin{matrix}\text{C}^6\text{H}^5\\\text{CO}^2\text{Na}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\text{C}^7\text{H}^5\text{O}\\\text{Na}\end{matrix}\right\}\text{O}\right]}_{\text{Benzoate de sodium.}}$$

Bromure de sodium.

Cette méthode, différente dans la forme de celle qui précède, n'est au fond que cette méthode même un peu modifiée.

Cinquième procédé. On chauffe une solution alcoolique de potasse avec le cyanure d'un radical d'alcool; de l'ammoniaque se dégage et il se produit le sel de potasse de l'acide qui correspond à l'homologue supérieur de l'alcool, dont on a employé l'éther cyanhydrique.

$$\text{Ex.}\quad \underbrace{\begin{matrix}CH^3\\CAz\end{matrix} = C^2H^{3\prime\prime\prime}Az}_{\text{Cyanure de méthyle.}} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Potasse. Eau.

$$= \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + AzH^3$$

Acétate de potasse. Ammoniaque.

On voit que le cyanure de méthyle, dérivé de l'alcool méthylique CH^4O, donne l'acide acétique, lequel dérive de l'alcool éthylique, C^2H^6O, premier homologue supérieur de l'alcool méthylique.

Ce procédé est général. Toutefois, M. Cannizzaro s'est assuré que dans la série aromatique, c'est-à-dire dans la série dont les hydrocarbures répondent à la formule C^nH^{2n-3}, les acides obtenus au moyen des cyanures ne constituent point les vrais homologues de ceux qui dérivent du même alcool que le cyanure employé, mais sont simplement des isomères de ces derniers.

Ainsi, à l'acide benzoïque $C^7H^6O^2$ correspond l'alcool benzoïque C^7H^8O; avec l'éther cyanhydrique de cet alcool, on obtient un acide qui a pour formule $C^8H^8O^2$. Cet acide, qui par sa formule paraît homologue de l'acide benzoïque, n'est qu'un isomère de ce véritable homologue lequel est connu et jouit de propriétés différentes.

M. Kékulé explique cette isomérie comme il suit :

Ainsi que nous l'avons déjà dit, la benzine est, selon ce chimiste, formée de 6 atomes de carbone unis entre eux, d'un côté par une, et de l'autre par deux atomicités, de manière à former un groupe hexatomique qui se sature par de l'hydrogène.

Substitue-t-on du méthyle, de l'éthyle ou de l'amyle, à un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la benzine, on obtient les homologues de ce corps. A l'exception du toluène qui renferme un seul groupe méthyle, tous les homologues de la benzine peuvent présenter des cas d'isomérie qui doivent se reproduire dans les acides et les alcools dérivés de ces hydrocarbures. Ainsi, on conçoit pour le xylène deux

isomères (actuellement connus) $C^6H^5(C^2H^5)$ et $C^6H^4(CH^3)^2$ qui doivent conséquemment donner naissance à deux acides et à deux alcools isomères.

MM. Kékulé, admettant comme on le verra plus loin (voir phénols), que dans les alcools aromatiques, l'oxhydryle substitué à H se trouve dans un des groupes méthyle et éthyle, les deux alcools qui correspondent aux deux hydrocarbures ci-dessus doivent être

$$C^6H^5(C^2H^4OH) \quad \text{et} \quad C^6H^4(CH^3)(CH^2OH).$$

Supposons maintenant que l'on oxydât le second de ces alcools. On y substituerait O à H^2, et l'on donnerait naissance à un acide $C^6H^4(CH^3)(CO,OH)$. Si l'on oxydait l'autre, on obtiendrait un acide isomérique avec le précédent, et répondant à la formule :

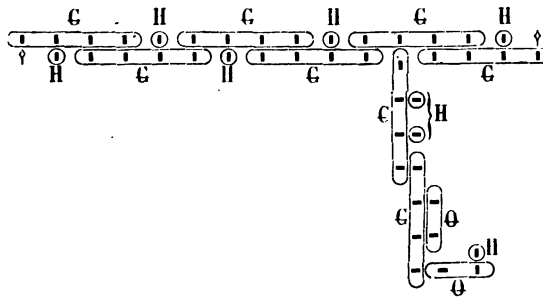
$$C^6H^5\left(C^2\left\{\begin{matrix} H^2 \\ OOH \end{matrix}\right.\right)$$

Cet acide serait le même qu'on obtient par l'action de la potasse sur le cyanure de benzyle. En effet, lorsqu'au moyen du toluène $C^6H^5(CH^3)$, on prépare le cyanure de benzyle, on ne fait que substituer CAz à H dans le groupe méthyle, le cyanure de benzyle est donc $C^6H^5(CH^2,CAz)$.

Comme la transformation des cyanures alcooliques en acides consiste dans la substitution du groupe O^2H à l'azote, l'acide que l'on peut préparer à l'aide du cyanure de benzyle est l'acide

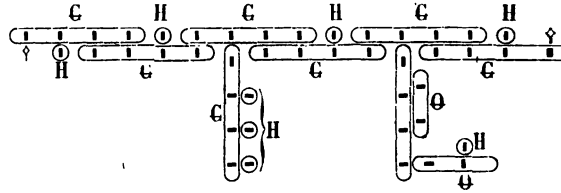
$$C^6H^5(CH^2CO^2H).$$

Les figures qui suivent montrent cette isomérie des acides obtenus par les cyanures des alcools aromatiques, avec ceux qui sont préparés par les autres méthodes.



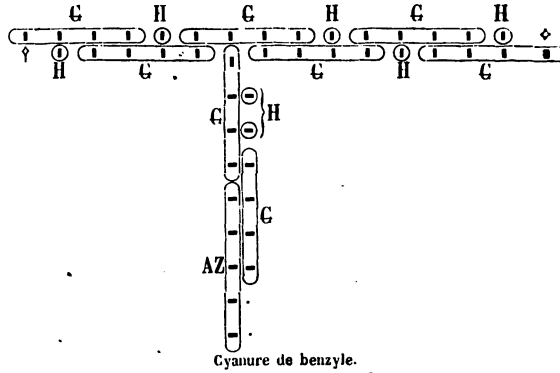
$$= C^6H^5\left(C^2\left\{\begin{matrix} OH \\ O \\ H^2 \end{matrix}\right.\right)$$

Acide alphatoluique.

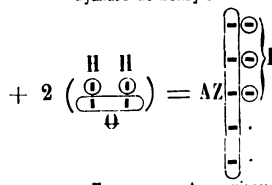


$= C^6H^4 (CH^3) (CO^2H)$

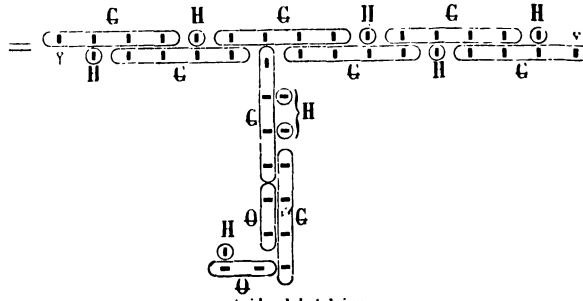
Acide toluique de Noad.



Cyanure de benzyle.



Eau. Ammoniaque.



Acide alphatoluique.

Cette dernière figure fait voir clairement que l'hydratation du cyanure de benzyle doit fournir l'acide alphatoluique, et non l'acide toluique de Noad.

Sixième procédé. On peut préparer les acides monoatomiques en traitant par l'eau le chlorure de leur radical, il se produit en même temps de l'acide chlorhydrique.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Chlorure d'acétyle. — Eau. — Acide chlorhydrique. — Acide acétique.

Ce procédé est devenu intéressant, depuis que M. Harnitz-Harnitzky a obtenu synthétiquement les chlorures de benzoïle, d'acétyle et de caproyle, en faisant réagir l'oxychlorure de carbone sur la benzine en vapeur, le gaz des marais et l'hydrure d'amyle :

$$C^6H^6 + C^{IV}\left\{\begin{matrix}Cl\\O''\\Cl\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C^{IV}\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\O''\\Cl\end{matrix}\right.$$

Benzine. — Oxychlorure de carbone. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de benzoïle.

$$CH^4 + C^{IV}\left\{\begin{matrix}Cl\\O''\\Cl\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C^{IV}\left\{\begin{matrix}CH^3\\O''\\Cl\end{matrix}\right.$$

Gaz des marais. — Oxychlorure de carbone. — Acide chlorhydrique — Chlorure d'acétyle.

$$C^5H^{12} + C^{IV}\left\{\begin{matrix}Cl\\O''\\Cl\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\O''\\Cl\end{matrix}\right.$$

Hydrure d'amyle. — Oxychlorure de carbone. — Acide chlorhydrique. — Acide caproïque.

Tous les procédés précédents sont ou peuvent devenir généraux. Ceux qui suivent ne réussissent que dans telle ou telle série.

Septième procédé. On fait agir la potasse caustique sur des corps qui sont susceptibles de s'y combiner directement, sous l'influence d'une température plus ou moins élevée. Il se forme des sels de potasse, à l'aide desquels on prépare facilement l'acide libre.

On ne connaît que deux exemples de ce mode de formation des acides : celui de l'acide formique, qui prend naissance au moyen de l'oxyde de carbone, et celui de l'acide campholique, qui se forme au moyen du camphre :

$$KHO + CO = \left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O$$

Potasse. — Oxyde de carbone. — Formiate de potasse.

$$\underset{\text{Potasse.}}{KH\Theta} + \underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}\Theta} = \underset{\text{Campholate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C^{10}H^{17}\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta}$$

Huitième procédé. Certains acides sont susceptibles de fixer de l'hydrogène et de donner naissance à des acides plus hydrogénés qu'eux. C'est ainsi que les acides de la série $C^nH^{2n-2}O^2$ se transforment en acides gras $C^nH^{2n}O^2$. C'est ainsi que M. Kolbe a pu transformer l'acide benzoïque $C^7H^6O^2$ en acide hydro-benzoïque $C^8H^8O^2$.

On peut encore, au lieu de fixer directement de l'hydrogène sur les acides, y fixer d'abord du brome, auquel on substitue ensuite de l'hydrogène. On a, par cette méthode, transformé l'acide cinnamique $C^9H^8O^2$ en un nouvel acide qui répond à la formule $C^9H^{10}O^2$. Ce nouvel acide se produit également par l'action directe de l'hydrogène naissant sur l'acide cinnamique, comme cela résulte d'expériences récentes.

Neuvième procédé. On obtient certains acides aromatiques par l'oxydation de certains hydrocarbures; on remarque que, dans ce cas, l'hydrocarbure perd une de ses chaînes latérales à laquelle se substitue le groupe $C\Theta^2H$. Quand il ne renferme qu'une seule de ces chaînes, il ne fournit qu'un acide monoatomique, mais lorsqu'il en contient plusieurs, chacune d'elles pouvant successivement s'échanger contre $C\Theta^2H$, il en résulte des acides di, tri-atomiques, etc.

Dixième procédé. MM. Frankland et Duppa ont découvert une réaction qui permet de transformer directement l'acide acétique dans ses homologues supérieurs. On arrive à ce résultat en faisant agir le sodium sur l'acétate d'éthyle. Le sodium se substitue à un ou à deux d'hydrogène dans le radical acétyle. En faisant agir ensuite l'iodure de méthyle ou l'iodure d'éthyle sur le produit mono ou bi-sodé, ainsi préparé, on obtient de l'iodure sodique, et les éthers éthyliques de divers homologues de l'acide acétique.

$$\underset{\text{Ether acétique.}}{2\left(C\left\{\begin{matrix}CH^3\\ \Theta\\ \Theta C^2H^3\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\ Na\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Sodacétate d'éthyle.}}{2\left(C\left\{\begin{matrix}CH^2Na\\ \Theta\\ \Theta C^2H^3\end{matrix}\right.\right)}$$

$$\underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{C\left\{\begin{matrix}CH^3\\ \Theta\\ \Theta C^2H^3\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\ Na\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Disodacétate d'éthyle.}}{C\left\{\begin{matrix}CHNa^2\\ \Theta\\ \Theta C^2H^5\end{matrix}\right.}$$

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{Na}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{array}\right. + \left.\begin{array}{r}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{I}\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{r}\mathrm{Na}\\ \mathrm{I}\end{array}\right\} + \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{array}\right.$$

Sodacétate d'éthyle. — Iodure d'éthyle. — Iodure de sodium. — Butyrate (éthacétate d'éthyle).

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{Na}\\ \mathrm{Na}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{array}\right. + 2\left(\left.\begin{array}{r}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{I}\end{array}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{array}{r}\mathrm{Na}\\ \mathrm{I}\end{array}\right\}\right) = \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{array}\right.$$

Disodacétate d'éthyle. — Iodure de méthyle. — Iodure de sodium. — Butyrate (diméthacétate) d'éthyle.

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{Na}\\ \mathrm{Na}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{array}\right. + 2\left(\left.\begin{array}{r}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{I}\end{array}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{array}{r}\mathrm{Na}\\ \mathrm{I}\end{array}\right\}\right) + \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{array}\right.$$

Disodacétate d'éthyle. — Iodure d'éthyle. — Iodure. de sodium. — Caproate (diéthacétate) d'éthyle.

Dans ces réactions, des acides de même composition prennent naissance lorsqu'on traite l'éther di-sodacétique par l'iodure de méthyle, ou l'éther mono-sodacétique par l'iodure d'éthyle. Il est probable que ces acides sont isomères et non identiques. Mais cette intéressante question n'a point encore été résolue par l'expérience.

Jusqu'ici cette dixième méthode est limitée, puisqu'on ne l'a appliquée qu'à la préparation des acides qui peuvent dériver de l'acide acétique. Il y a lieu toutefois de supposer qu'elle se généralisera.

Propriétés. 1° Lorsqu'on chauffe au rouge un de ces acides en présence d'une base employée en excès, il tend à se former l'hydrure du radical de l'alcool inférieur d'un terme dans la série homologue. Ainsi, à l'aide de l'acide acétique $\mathrm{C^2H^4O^2}$, on obtient l'hydrure de méthyle $\mathrm{CH^4}$. Au moyen de l'acide benzoïque $\mathrm{C^7H^6O^2}$, la benzine $\mathrm{C^6H^6}$, etc.

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{\mathrm{C^2H^4O^2}} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{\mathrm{CO^2}} + \underset{\text{Hydrure de méthyle.}}{\mathrm{CH^4}}$$

Ce caractère s'observe nettement dans la série aromatique et sur l'acide acétique. Dans le cas des autres acides il se produit des réactions secondaires entre l'anhydride carbonique et l'hydrocarbure (*voy.* Hydrocarbures), mais le sens de la réaction reste le même.

2° Lorsqu'on distille un mélange intime de sel de chaux d'un de ces acides et de formiate de chaux, on obtient du carbonate cal-

cique en même temps qu'un composé qui diffère de l'acide primitif par un atome d'oxygène en moins et que l'on nomme aldéhyde.

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}(CHO)^2\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2 = 2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2\right) + 2C^2H^4O$$

Acétate de chaux. — Formiate de chaux. — Carbonate de chaux. — Aldéhyde.

3° Lorsqu'on distille le sel de chaux ou de baryte de l'un de ces acides il se produit une réaction analogue à la précédente : du carbonate de chaux ou de baryte prend naissance ; et il se forme un corps qui représente une double molécule de l'acide primitif privée d'une molécule d'anhydride carbonique. Ce nouveau corps a reçu le nom d'acétone.

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}CO''\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + C^3H^6O$$

Acétate de chaux. — Carbonate de chaux. — Acétone.

4° Le chlore et le brome se substituent atome pour atome à l'hydrogène de ces acides ; toutefois, un atome d'hydrogène reste toujours, auquel ces métalloïdes ne peuvent pas se substituer. L'action substitutive du chlore et du brome tantôt se fait à froid, tantôt exige l'action de la chaleur, tantôt s'opère à la lumière diffuse, tantôt nécessite l'intervention de la radiation solaire.

Ces substitutions peuvent être représentées par les équations suivantes :

$$C^2H^4O^2 + \left.\begin{matrix}Br\\ Br\end{matrix}\right\} = C^2H^3BrO^2 + \left.\begin{matrix}H\\ Br\end{matrix}\right\}$$

Acide acétique. — Brome. — Acide monobromacétique. — Acide bromhydrique.

$$C^4H^8O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}Br\\ Br\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Br\end{matrix}\right\}\right) + C^4H^6Br^2O^2$$

Acide butyrique. — Brome. — Acide bromhydrique. — Acide bibromobutyrique.

Dans la série aromatique, on peut obtenir les dérivés bromés, en soumettant les sels d'argent de ces acides à l'action des vapeurs de brome. Il est difficile de se rendre compte de cette réaction. Le brome tient, en effet, dans les acides bromés, une tout autre place que l'argent dans le sel argentique. La seule explication plausible est que la réaction se fait en deux phases ; dans la première, il se produirait un sel argentique de l'acide bromé et de l'acide bromhydrique ; dans la seconde, l'acide bromhydrique réagirait sur le sel argentique de l'acide bromé, et donnerait naissance à du bromure d'argent, en mettant l'acide organique en liberté.

$$1^\circ \quad \left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ Ag \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^{10}H^{10}Br \\ Ag \end{matrix}\right\}\Theta$$

Cuminate d'argent. — Brome. — Acide bromhydrique. — Bromocuminate d'argent.

$$2^\circ \quad \left.\begin{matrix} C^{10}H^{10}Br \\ Ag \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^{10}H^{10}Br \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$$

Bromocuminate d'argent. — Acide bromhydrique. — Bromure d'argent. — Acide bromocuminique.

On peut aussi substituer l'iode à l'hydrogène des acides monoatomiques, en chauffant les composés bromés correspondants avec de l'iodure de potassium.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2Br \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} K \\ I \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^2I \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} K \\ Br \end{matrix}\right\}$$

Éther bromacétique. — Iodure de potassium. — Éther iodacétique. — Bromure de potassium.

Mais M. Kékulé a fait voir qu'une telle substitution n'est pas possible directement. En effet, l'acide iodhydrique en présence des composés de substitution iodée, donne de l'iode libre et régénère le corps d'où le composé iodé dérive. Or, comme l'iode ne saurait donner naissance à un produit de substitution sans donner lieu en même temps à une production d'acide iodhydrique, une seconde réaction inverse de la première s'accomplirait, et les choses retourneraient à leur premier état.

3° Lorsqu'on fait bouillir les acides chlorés ou bromés avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, le chlore et le brome se séparent en combinaison avec l'argent et chaque atome de ces métalloïdes est remplacé par le groupe $H\Theta$. Les acides nouveaux qui se forment diffèrent des acides primitifs par un nombre d'atomes d'oxygène égal à celui des atomes de chlore ou de brome que renfermaient ces derniers.

$$\text{Ex. } 2C^2H^3Br\Theta^2 + Ag^2\Theta + H^2\Theta = 2AgBr + 2C^2H^4\Theta^3$$

Acide bromacétique. — Oxyde d'argent. — Eau. — Bromure d'argent. — Acide glycolique.

$$C^4H^6Br^2\Theta^2 + Ag^2\Theta + H^2\Theta = 2AgBr + C^4H^8\Theta^4$$

Acide bibromo-butyrique. — Oxyde d'argent. — Eau. — Bromure d'argent. — Acide bioxybutyrique.

On voit que l'acide glycolique $C^2H^4\Theta^3$ diffère de l'acide acétique $C^2H^4\Theta^2$ par Θ en plus, et que l'acide bioxybutyrique $C^4H^8\Theta^4$ diffère de l'acide butyrique $C^4H^8\Theta^2$ par Θ^2 en plus. L'acide trichloracétique et bichloracétique ne présentent pas assez de stabilité pour éprouver ces réactions, leur molécule se détruit entièrement. Dans la série aromatique, les dérivés bromés des acides monoatomiques connus

jusqu'à ce jour, n'échangent pas Br contre ΘH sous l'influence de l'oxyde d'argent humide. Cette substitution n'est possible que sous l'influence de la potasse fondue, action dans laquelle l'acide bromobenzoïque se convertit en acide salicylique.

6° Les acides monochlorés ou monobromés soumis à l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque donnent naissance à du chlorure d'ammonium. Il se forme en même temps une monamide de l'acide qui renferme un atome d'oxygène de plus que celui dont on avait le dérivé chloré ou bromé.

Ainsi l'acide monochloracétique donne une monamide glycolique connue sous le nom de glycocolle; l'acide bromo-butyrique, une monamide oxybutyrique, etc.

$$\underset{\text{Acide chloracétique.}}{C^2H^3ClO^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{AzH^4Cl} + \underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^3AzO^2}$$

7° Les alcools ne réagissent pas à froid sur les acides monoatomiques de ces séries ; mais si on les chauffe avec ces corps, de l'eau est éliminée et il se forme un éther composé. Nous avons vu, en nous occupant des alcools, que quelles que soient les quantités respectives d'acide et d'alcool, que, l'on emploie, il reste toujours une partie de chacun de ces corps à l'état de liberté.

8° Les chlorures et bromures, oxychlorures et oxybromures de phosphore agissent sur les acides de ce groupe et sur leurs sels. Le radical de l'acide passe à l'état de chlorure ou de bromure. Quant au phosphore, si l'on a opéré avec le trichlorure ou le tribromure il passe à l'état d'acide phosphoreux ; si l'on a opéré avec le pentachlorure, le pentabromure, l'oxychlorure ou l'oxybromure, il passe à l'état d'acide phosphorique. Dans le cas où l'on se sert du perchlorure ou du perbromure, il se produit d'abord de l'oxychlorure ou de l'oxybromure qui se détruisent ensuite.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PCl^3O} + \underset{\text{Chlorure de benzoïle.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide chlorhydrique}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{3C^7H^6O^2} + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PCl^3O} = \underset{\text{Acide phosphorique.}}{PH^3O^4} + \underset{\text{Chlorure de benzoïle.}}{3\left(\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{3(C^2H^4O^2)} + \underset{\text{Trichlorure de phosphore.}}{PCl^3} = \underset{\text{Acide phosphoreux.}}{PH^3O^3} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

9° Ces chlorures de radicaux acides mis en contact avec l'eau se décomposent avec production d'acide bromhydrique et de l'acide oxygéné dont ils renferment le radical.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\Cl\end{matrix}\right\} + H^2O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Chlorure de valéryle. — Eau. — Acide chlorhydrique. — Acide valérique.

10° Mis en présence des alcools, ces chlorures acides donnent naissance à de l'acide chlorhydrique et à un éther composé.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chlorure de benzoïle. — Alcool. — Benzoate d'éthyle. — Acide chlorhydrique.

11° Chauffés pendant plusieurs jours à 200°, dans des tubes scellés à la lampe, avec du perchlorure de phosphore, ces chlorures éprouvent une double décomposition : il se forme de l'oxychlorure de phosphore et un composé qui renferme trois atomes de chlore et qui représente le dérivé trichloré de l'hydrocarbure fondamental de la série.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\} + PCl^5 = PCl^3O + C^4H^7Cl^3$$

Chlorure de butyryle. — Perchlorure de phosphore. — Oxychlorure de phosphore.

Le corps $C^4H^7Cl^3$ est isomérique et peut-être même identique avec le dérivé trichloré de l'hydrocarbure fondamental de la série butyrique, C^4H^{10}.

12° Ces chlorures réagissent énergiquement sur le gaz ammoniac. Il se produit du chlorure d'ammonium et l'amide correspondant à l'acide dont le radical se trouvait contenu dans le chlorure employé.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} + 2AzH^3 = AzH^4Cl + C^2H^3AzO$$

Chlorure d'acétyle. — Ammoniaque. — Chlorure ammonique. — Acétamide.

13° Ces chlorures acides distillés sur un sel de potasse de l'acide dont ils renferment le radical, donnent un chlorure métallique et un anhydride de cet acide.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chlorure d'acétyle. — Acétate de potasse. — Anhydride acétique. — Chlorure de potassium.

Distillés sur un sel de potasse d'un acide autre que celui dont ils

renferment le radical, ils donnent naissance à un anhydride mixte qui contient les radicaux de deux acides différents.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chlorure d'acétyle. — Benzoate de potasse. — Anhydride acéto-benzoïque. — Chlorure de potassium.

On peut encore préparer ces anhydrides en chauffant pendant plusieurs jours à 165°, dans des tubes scellés à la lampe, un mélange de sulfure de carbone et du sel de plomb bien sec de l'acide dont on désire avoir l'anhydride.

$$2\left(Pb''\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.\right) + CS^2 = 2PbS + CO^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O\right)$$

Acétate de plomb. — Sulfure de carbone. — Sulfure de plomb. — Anhydride carbonique. — Anhydride acétique.

Dans cette opération, il est indispensable d'ouvrir le tube chaque jour, afin de faire sortir l'anhydride carbonique et d'éviter une explosion.

14° Les anhydrides acides en présence d'un éther proprement dit, se transforment intégralement en éthers composés. En présence des alcools, ils donnent un mélange d'éther composé et d'acide normal :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O\right)$$

Anhydride acétique. — Oxyde d'éthyle. — Acétate d'éthyle.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Anhydride acétique. — Alcool. — Acétate d'éthyle. — Acide acétique.

15° Soumis à l'action du gaz ammoniac, les anhydrides des acides monobasiques donnent un mélange d'amide et de sel ammoniacal :

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O + 2AzH^3 = \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\AzH^4\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Anhydride benzoïque. — Ammoniaque. — Acétate ammonique. — Benzamide.

Lorsque l'anhydride employé est un anhydride mixte, un des deux radicaux passe entièrement à l'état d'amide et l'autre à l'état de sel ammoniacal.

16° Sous l'influence du chlore, les anhydrides des acides monobasiques se dédoublent ; un des deux radicaux passe à l'état de chlo-

rure, et le résidu formé par l'autre radical et l'atome d'oxygène typique s'unit à un second atome de chlore pour donner le dérivé monochloré de l'acide normal.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^2ClO\\H\end{matrix}\right\}O$$

Anhydride acétique. — Chlore. — Chlorure d'acétyle. — Acide chloracétique.

Lorsqu'on substitue l'acide chlorhydrique au chlore, la réaction est de même nature, seulement, au lieu d'un dérivé monochloré de l'acide normal, c'est cet acide lui-même qui se produit :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Anhydride acétique. — Acide chlorhydrique. — Chlorure d'acétyle. — Acide acétique.

17° Avec l'eau, ces anhydrides font la double décomposition et fournissent deux molécules d'acide hydraté par molécule d'anhydride :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Anhydride acétique. — Eau. — Acide acétique.

18° Traités par l'anhydride hypochloreux, ces anhydrides donnent un oxyde mixte de chlore et du radical acide qu'ils renferment :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}O\right)$$

Anhydride acétique. — Anhydride hypochloreux. — Oxyde de chlore et d'acétyle (acétate de chlore).

Ces corps sont isomères avec les acides monochlorés auxquels correspondent les anhydrides dont ils dérivent :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^2ClO\\H\end{matrix}\right\}O$$

Oxyde de chlore et d'acétyle. — Acide monochloracétique.

19° Les acides monobasiques de la série $C^nH^{2n}O^2$ (acides gras), sont susceptibles de former des sels acides qui résultent de la juxtaposition d'une molécule d'acide et d'une molécule d'un sel neutre. On ne saurait les considérer comme de vraies combinaisons atomiques. Ce sont des sels neutres dans lesquels une certaine quantité d'acide joue le rôle de l'eau de cristallisation.

ACIDES APPARTENANT A LA SÉRIE $C^nH^{2n-2}O^2$.

Préparation. Les acides naturels de cette série ont été préparés chacun par un procédé spécial ; l'acide oléïque $C^{18}H^{34}O^2$ a été extrait de l'huile par saponification ; l'acide pyrotérébique $C^6H^{10}O^2$ a été obtenu en chauffant l'acide térébique ; l'acide angélique $C^5H^8O^2$ se rencontre tout formé dans la racine d'angélique ; l'acide crotonique $C^4H^6O^2$ s'extrait par saponification de l'huile de croton tiglium, et l'acide acrylique $C^3H^4O^2$ se produit en oxydant l'aldéhyde acrylique C^3H^4O par l'oxyde d'argent. Quant à cette aldéhyde, elle résulte de l'action des corps avides d'eau sur la glycérine.

Enfin, on a obtenu un acide isomérique avec l'acide oléique, en soumettant l'acide bromo-stéarique à l'action de l'oxyde d'argent :

$$\underset{\text{Acide bromo-stéarique.}}{2\left(\begin{matrix}C^{18}H^{34}BrO\\ H\end{matrix}\Big\}O\right)} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{\begin{matrix}Ag\\ Ag\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2\left(\begin{matrix}Ag\\ Br\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\Big\}O}$$

$$+ \underset{\text{Acide iso-oléique.}}{2\left(\begin{matrix}C^{18}H^{33}O\\ H\end{matrix}\Big\}O\right)}$$

Jusque-là, rien de général. Mais récemment, M. Franckland a découvert une méthode synthétique pour préparer les acides de la série $C^nH^{2n-2}O$. Il est vrai que, par cette méthode, il obient non les acides déjà connus, mais des isomères de ces derniers. Toutefois, cette synthèse a jeté un tel jour sur la constitution de tous ces acides, tant naturels que synthétiques, que M. Franckland espére réaliser aussi la synthèse des acides naturels.

Comme nous le verrons à l'occasion des acides diatomiques et monobasiques, M. Franckland a obtenu des acides qui résultent de la substitution, soit de deux atomes de méthyle, soit de deux atomes d'éthyle, soit d'un atome de méthyle et d'un atome d'éthyle à l'oxygène de l'acide oxalique.

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{\begin{matrix}C\\ C\end{matrix}\Bigg\}\begin{matrix}OH\\ O\\ \hline O\\ OH\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Acide diéthoxalique.}}{\begin{matrix}C\\ C\end{matrix}\Bigg\}\begin{matrix}OH\\ C^2H^5\\ C^2H^5\\ \hline O\\ OH\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Acide étho-méthoxalique.}}{\begin{matrix}C\\ C\end{matrix}\Bigg\}\begin{matrix}OH\\ C^2H^5\\ CH^3\\ \hline O\\ OH\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Acide diméthoxalique.}}{\begin{matrix}C\\ C\end{matrix}\Bigg\}\begin{matrix}OH\\ CH^3\\ CH^3\\ \hline O\\ OH\end{matrix}}$$

Les éthers de ces acides traités, soit par l'anhydride phosphorique, soit par le protochlorure de phosphore perdent chacun H^2O. Cette

eau se forme aux dépens d'un des deux oxhydryles et d'un atome d'hydrogène pris à l'un des radicaux alcooliques. Ce dernier radical devient ainsi diatomique, et sature l'atomicité de carbone restée libre par l'élimination de ΘH.

$$3\left(\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \Theta H \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ \hline \Theta \\ \Theta C^2H^5 \end{matrix}\right.\right) + P\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right. = P\Theta'''\left\{\begin{matrix} H \\ \Theta H \\ \Theta H \end{matrix}\right. + 3\left(\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)$$

Diéthoxalate d'éthyle. — Protochlorure de phosphore. — Acide phosphoreux. — Acide chlorhydrique

$$+ 3\left(\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^{4''} \\ \hline \Theta \\ \Theta C^2H^5 \end{matrix}\right.\right)$$

Éthylcrotonate d'éthyle.

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \Theta H \\ C^2H^5 \\ CH^5 \\ \hline \Theta \\ \Theta C^2H^5 \end{matrix}\right. + P^2\Theta^5 = \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} CH^5 \\ C^2H^{4''} \\ \hline \Theta \\ \Theta C^2H^5 \end{matrix}\right. + 2\left(P\Theta'''\left\{\begin{matrix} \Theta'' \\ \Theta H \end{matrix}\right.\right)$$

Éthométhoxalate d'éthyle. — Anhydride phosphorique. — Méthyl-crotonate d'éthyle. — Acide métaphosphorique.

$$3\left[\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \Theta H \\ CH^3 \\ CH^5 \\ \hline \Theta \\ \Theta C^2H^5 \end{matrix}\right.\right] + P\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right. = P\Theta'''\left\{\begin{matrix} H \\ \Theta H \\ \Theta H \end{matrix}\right. + 3\left[\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} CH^5 \\ CH^{2''} \\ \hline \Theta \\ \Theta C^2H^5 \end{matrix}\right.\right]$$

Diméthoxalate d'éthyle. — Protochlorure de phosphore. — Acide phosphoreux. — Méthacrylate d'éthyle.

$$+ 3\left(\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)$$

Acide chlorhydrique.

Signalons en dernier lieu la préparation d'un acide de la formule $C^4H^6O^2$, isomère ou identique avec les précédents, que M. Claus a obtenu en faisant bouillir le cyanure d'allyle avec de la potasse caustique.

$$\begin{matrix} C^3H^5 \\ CAz \end{matrix}\Big\} + \begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\Big\}\Theta + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}\Theta = Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. + C^4H^5K\Theta^2$$

Cyanure d'allyle. — Potasse. — Eau. — Ammoniaque. — Crotonate de potasse.

Propriétés. 1° Probablement les acides naturels et artificiels de cette série fixeraient directement deux atomes de brome, si on les traitait par ce métalloïde, et donneraient un acide bibromé de la série $C^nH^{2n}O^2$.

$$\underset{\text{Acide crotonique.}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Brome.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide bibromobutyrique.}}{C^4H^6Br^2O^2}$$

2° Les acides naturels soumis à l'action de l'hydrogène naissant, se combinent à ce corps et se transforment en acides de la série $C^nH^{2n}O^2$.

$$\underset{\text{Acide crotonique.}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide butyrique.}}{C^4H^8O^2}$$

Il est probable que les acides artificiels se comporteraient de même.

3° Soumis à l'influence de la potasse en fusion, les acides naturels ou artificiels de cette série dégagent de l'hydrogène, et se transforment en sels potassiques de deux acides de la série $C^nH^{2n}O^2$.

$$\underset{\text{Acide oléique.}}{C^{18}H^{34}O^2} + \underset{\text{Hydrate potassique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Palmitate de potassium.}}{C^{16}H^{31}KO^2} + \underset{\text{Acétate potassique.}}{C^2H^3KO^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Constitution. Pour pouvoir déterminer la constitution de ces acides, il était important d'abord de savoir comment se fait leur dédoublement sous l'influence de la potasse.

Or, lorsqu'on considère l'acide acrylique, on s'aperçoit que cet acide, le dernier de la série n'a pas d'isomères possibles, aucun radical ne pouvant se substituer à ceux que renferme la formule $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\CH^{2''}\\\hline O\\OH\end{matrix}\right.$ qui est la sienne, sans en altérer la composition. Il n'en serait pas de même de ses homologues. L'acide $C^4H^6O^2$ peut également bien être écrit

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^{2''}\\\hline O\\OH\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\C^2H^{4''}\\\hline O\\OH\end{matrix}\right.$$

Nous savons qu'avec l'hydrate de potasse fondu, l'acide acrylique se convertit en formiate et acétate potassiques avec dégagement d'hydrogène. On peut concevoir cette réaction de deux manières différentes :

Ou bien le groupe CH^2 contenu dans l'acide acrylique est remplacé par H^2, ce qui fournit l'acide acétique, tandis qu'en absorbant O^2, il se transforme lui-même en acide formique. Une telle réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$1^\circ\ \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H \\ CH^{2''} \\ \overline{O} \\ OH \end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O) = \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H \\ H^2 \\ \overline{O} \\ OH \end{matrix}\right. + C\left\{\begin{matrix} H \\ O \\ OH \end{matrix}\right. + H^2(*)$$

Acide acrylique. — Eau. — Acide acétique. — Acide formique. — Hydrogène.

Ou bien le groupe C^2 de l'acide acrylique se dédouble dans cette réaction, qui alors serait exprimée par l'équation suivante :

$$2^\circ\ \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H \\ CH^{2''} \\ \overline{O} \\ OH \end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O) = C\left\{\begin{matrix} H \\ O \\ OH \end{matrix}\right. + C\left\{\begin{matrix} CH^2+H \\ O \\ OH \end{matrix}\right. + H^2$$

Acide acrylique. — Eau. — Acide formique. — Acide acétique — Hydrogène.

L'étude de l'acide éthylcrotonique dont le mode de production indique la constitution, a heureusement permis de décider laquelle de ces équations est la vraie.

En effet, si l'on suppose cet acide dédoublé, selon la première ou la deuxième de ces hypothèses, on trouve que dans le second cas il devrait fournir deux molécules d'acide propionique, et dans le premier, une molécule d'acide acétique et une molécule d'acide butyrique.

$$1^\circ\ \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^{4''} \\ \overline{O} \\ OH \end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O) = \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H^2 \\ \overline{O} \\ OH \end{matrix}\right. + \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^5 \\ \overline{O} \\ OH \end{matrix}\right. + H^2$$

Acide éthylcrotonique. — Eau. — Acide butyrique. — Acide acétique. — Hydrogène.

$$2^\circ\ \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^{4''} \\ \overline{O} \\ OH \end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O) = C\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ O \\ OH \end{matrix}\right. + C\left\{\begin{matrix} (C^2H^4+H)' \\ O \\ OH \end{matrix}\right. + H^2$$

Acide éthylcrotonique. — Eau. — Acide propionique. — Acide propionique. — Hydrogène.

(*) Pour simplifier, nous avons supposé que l'hydratation se fait directement avec l'eau au lieu de se faire avec la potasse. La réaction est d'ailleurs la même

L'expérience ayant démontré que c'est un mélange d'acide acétique et d'acide butyrique qui prend naissance lorsqu'on traite l'acide éthylcrotonique par la potasse en fusion, on peut en déduire avec une extrême probabilité que le dédoublement se fait conformément à la première des deux hypothèses que nous avons émises.

Cette réaction une fois connue peut servir à déterminer la constitution des acides naturels de la série $C^nH^{2n-2}O^2$.

De fait, si nous prenons le premier homologue de l'acide acrylique, l'acide $C^4H^6O^2$, nous lui trouvons deux formules possibles :

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\frac{\begin{matrix} H \\ C^2H^{4''} \end{matrix}}{\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}}\right. \qquad \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\frac{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^{2''} \end{matrix}}{\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}}\right.$$

D'après la première, il doit se dédoubler par la potasse en deux molécules d'acide acétique. D'après la seconde, il doit donner un mélange d'acides propionique et formique. Comme, en fait, l'acide crotonique donne seulement de l'acide acétique, lorsqu'on le chauffe avec la potasse, tandis que son isomère artificiel donne un mélange d'acide formique et d'acide propionique, le premier de ces deux acides, l'acide crotonique, répond à la formule $\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\frac{\begin{matrix} H \\ C^2H^{4''} \end{matrix}}{\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}}\right.$, et l'autre, l'acide méthacrylique, a la formule $\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\frac{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^{2''} \end{matrix}}{\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}}\right.$. Ce dernier représente de l'acide acrylique, dont un atome d'hydrogène non typique aurait été remplacé par du méthyle.

Si nous passons maintenant au deuxième homologue de l'acide acrylique, nous lui trouvons trois formules possibles :

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\frac{\begin{matrix} H \\ C^3H^{6''} \end{matrix}}{\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}}\right., \qquad \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\frac{\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^{4''} \end{matrix}}{\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}}\right. \quad \text{et} \quad \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\frac{\begin{matrix} C^2H^3 \\ CH^{2''} \end{matrix}}{\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}}\right.$$

De ces trois formules, la troisième doit être rejetée parce qu'elle ne rend pas compte de la transformation des acides actuellement connus, qui ont cette composition, en acides acétique et propionique.

dans les deux cas; seulement avec la potasse, au lieu d'acides libres, il se produit des sels potassiques.

Des deux autres, la seconde appartient à l'acide méthylcrotonique, comme le montre la manière dont cet acide a été engendré; la première seule peut donc correspondre à l'acide angélique.

Le troisième homologue de l'acide acrylique peut être représenté par les quatre formules suivantes :

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{C}^4\mathrm{H}^{8''}\\ \hline \mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right., \quad \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CH}^3\\ \mathrm{C}^3\mathrm{H}^{6''}\\ \hline \mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right., \quad \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^3\\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^{4''}\\ \hline \mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right., \quad \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}^3\mathrm{H}^7\\ \mathrm{CH}^{2''}\\ \hline \mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right.$$

Le mode de décomposition par la potasse des acides connus qui ont cette composition, exclut la seconde et la quatrième de ces formules rationnelles. En effet, il se forme dans cette décomposition des acides acétique et butyrique, tandis que selon ces formules, il devrait se former ou de l'acide propionique seul ou un mélange d'acides valérique et formique. Des deux formules qui restent, l'une appartient à l'acide synthétique, c'est la forme $\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^{4''}\\ \hline \mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right.$; l'autre est celle de son isomère, l'acide pyrotérébique, c'est la formule $\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{C}^4\mathrm{H}^{8''}\\ \hline \mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right.$.

Pour l'acide oléique, 16 formules seraient possibles, de ces 16 formules, deux seulement concordent avec la décomposition que cet acide subit sous l'influence de la potasse, ce sont les formules :

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{C}^{16}\mathrm{H}^{32''}\\ \hline \mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right. \quad \text{et} \quad \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}^{14}\mathrm{H}^{29}\\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^{4''}\\ \hline \mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right.$$

M. Franckland n'ayant obtenu synthétiquement aucun acide de même composition que l'acide oléique qui puisse lui être comparé, il est impossible de choisir avec certitude. Toutefois, les acides naturels de cette série ayant tous dans leur molécule un seul radical d'alcool, la première formule est la plus probable.

Resterait l'acide campholique $\mathrm{C}^{10}\mathrm{H}^{18}\mathrm{O}^2$. Mais cet acide a des propriétés si différentes de celles des acides que nous venons de passer en revue, qu'il ne doit pas être rangé dans la même classe qu'eux. Il paraît être beaucoup plus complétement saturé.

Nota. En lisant les formules qui précèdent, on peut s'être demandé quelquefois si là où nous admettons deux, trois...*n* formule possibles, il n'y en a pas un plus grand nombre.

Ainsi à côté des deux formules des acides angélique et méthylcrotonique,

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H \\ C^3H^{6''} \\ \hline O \\ OH \end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^{4''} \\ \hline O \\ OH \end{matrix}\right.,$$

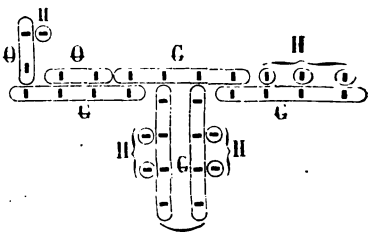
Acide angélique. Acide méthylcrotonique.

il semble qu'on pourrait avoir une troisième formule qui serait :

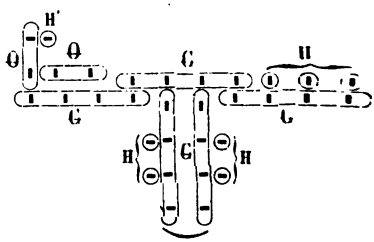
$$\begin{matrix} C \\ C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ \hline C^2H^{4''} \\ \hline O \\ OH \end{matrix}\right.$$

En réalité, c'est là une pure illusion, cette formule se confondrai avec celle de l'acide méthylcrotonique. On peut s'en convaincre en traduisant ces deux dernières formules en dessins moléculaires.

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^{4''} \\ \hline O \\ OH \end{matrix}\right. =$$



$$\begin{matrix} C \\ C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ \hline C^2H^{4''} \\ \hline O \\ OH \end{matrix}\right. =$$



L'acide acrylique et ses homologues naturels répondent aux formules :

$$C\left\{\begin{array}{l} H \\ CH^{2''} \\ \hline O \\ OH \end{array}\right., \quad C\left\{\begin{array}{l} H \\ C^2H^{4''} \\ \hline O \\ OH \end{array}\right., \quad C\left\{\begin{array}{l} H \\ C^3H^{6''} \\ \hline O \\ OH \end{array}\right. \ldots \text{ etc.}$$

Ils ont une relation très-simple avec l'acide acétique. Chacun d'eux dérive de l'acide acétique par la substitution d'un radical CH^2, $C^2H^{4''}$ $C^3H^{6''}$.... à H^2, il est donc probable qu'on les obtiendrait en faisant agir les éthers dibromhydriques des divers glycols sur l'éther disodacétique.

$$\underset{\text{Éther disodacétique.}}{C\left\{\begin{array}{l} H \\ Na^2 \\ \hline O \\ OC^2H^3 \end{array}\right.} + \underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^{4''}Br^2} = \underset{\text{Bromure de sodium.}}{2\left(\begin{array}{l} Na \\ Br \end{array}\right\}} + \underset{\text{Acide crotonique.}}{C\left\{\begin{array}{l} H \\ C^2H^{4''} \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.}$$

Les acides artificiels de cette série pourraient également être obtenus par ce procédé, en substituant les homologues de l'acide acétique à l'acide acétique.

$$\underset{\text{Éther disodopropionique.}}{C\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ Na^2 \\ \hline O \\ OC^2H^3 \end{array}\right.} + \underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{\left.\begin{array}{l} C^2H^{4''} \\ Br^2 \end{array}\right\}} = \underset{\text{Bromure de sodium.}}{2\left(\begin{array}{l} Na \\ Br \end{array}\right\}} = \underset{\text{Acide méthylcrotonique.}}{C\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ C^2H^{4''} \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.}$$

ACIDES DE LA SÉRIE $C^nH^{2n-10}O^2$.

Un seul acide de cette série est connu, c'est l'acide cinnamique $C^9H^8O^2$. Cet acide se rencontre tout formé dans certains beaumes naturels. On l'obtient aussi en oxydant son aldéhyde, l'essence de cannelle. Enfin, il a été préparé synthétiquement par deux procédés.

Premier procédé. On chauffe de l'essence d'amandes amères avec du chlorure benzoïle en vase clos : de l'acide chlorhydrique se dégage, et de l'acide cinnamique prend naissance :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^7H^6O} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{\left.\begin{array}{l} C^2H^3O \\ Cl \end{array}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{array}{l} H \\ Cl \end{array}\right\}} + \underset{\text{Acide cinnamique.}}{C^9H^8O^2}$$

Deuxième procédé. On fait agir le chloracétène sur le benzoat de potasse.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\}O + C^2H^3Cl = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + C^9H^8O^2$$

Acétate de potasse. — Chloracétène. — Chlorure potassique. — Acide cinnamique.

Le chloracétène qui sert à cette préparation se produit dans l réaction du chlorure de carbonyle sur l'aldéhyde ordinaire :

$$C^2H^4O + CO''Cl^2 = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + CO^2 + C^2H^3Cl$$

Aldéhyde. — Chlorure de carbonyle. — Acide chlorhydrique. — Anhydride carbonique. — Chloracétène.

Il est présumable qu'en substituant au benzoate de potasse u autre sel alcalin, on pourrait obtenir par le même procédé d'autre acides de la même série ou d'une série différente.

Propriétés. 1° L'acide cinnamique fixe directement deux molécule de brome, et donne ainsi un acide qui, sous l'influence de l'hydro gène naissant, se transforme en un acide nouveau de la série ben zoïque.

$$C^9H^8O^2 + Br^2 = C^9H^8Br^2O^2$$

Acide cinnamique. — Brome. — Acide bibromoxylénique.

$$C^9H^8Br^2O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\right) + C^9H^{10}O^2$$

Acide bibromoxylénique. — Hydrogène. — Acide bromhydrique. — Acide xylénique.

2° Le même acide xylénique se produit par l'action directe d l'hydrogène naissant sur l'acide cinnamique.

3° La potasse en fusion transforme l'acide cinnamique en un mé lange d'acides acétique et benzoïque.

$$C^9H^8O^2 + 2KHO = C^2H^3KO^2 + C^7H^5KO^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Acide cinnamique. — Potasse. — Acétate potassique. — Benzoate de potasse. — Hydrogène.

L'acide cinnamique paraît donc jouer vis-à-vis de la série aromatique le même rôle que l'acide acrylique vis-à-vis de la série des acides gras.

Dans les méthodes de préparation que nous avons données jusqu'ici On obtient quelquefois les acides à l'état de sel. Mais rien n'est fa cile comme d'avoir un acide libre lorsqu'on possède un de ses sels Si l'acide est volatil, il suffit pour cela de distiller ce sel avec de l'a cide sulfurique.

Si l'acide n'est pas volatil, on le transforme en sel de plomb, et l'on traite ce dernier par l'hydrogène sulfuré, en présence de l'eau ; il se forme du sulfure de plomb que l'on sépare par le filtre, et l'acide devenu libre se dissout et s'obtient par l'évaporation de la liqueur. Quant à la préparation du sel de plomb, elle est des plus simples. Les sels des acides fixes sont en effet presque tous insolubles. On les obtient par voie de double décomposition, en mêlant les dissolutions d'un sel soluble et d'acétate de plomb.

Acides monoatomiques actuellement connus. — Ces acides sont :

1° *Dans la série* $C^nH^{2n}O^2$:

L'acide formique, CH^2O^2, correspondant à l'alcool méthylique, CH^4O.

L'acide acétique, $C^2H^4O^2$, correspondant à l'alcool éthylique, C^2H^6O.

L'acide propionique, $C^3H^6O^2$, correspondant à l'alcool propylique C^3H^8O.

L'acide butyrique, $C^4H^8O^2$, correspondant à l'alcool butylique, $C^4H^{10}O$.

L'acide valérique, $C^5H^{10}O^2$, correspondant à l'alcool amylique, $C^5H^{12}O$.

L'acide caproïque, $C^6H^{12}O^2$, correspondant à l'alcool hexylique, $C^6H^{14}O$.

L'acide œnanthylique, $C^7H^{14}O^2$, correspondant à l'alcool heptylique, $C^7H^{16}O$.

L'acide caprylique, $C^8H^{16}O^2$, correspondant à l'alcool octylique, $C^8H^{18}O$.

L'acide pélargonique, $C^9H^{18}O^2$, correspondant à l'alcool nonylique, $C^9H^{20}O$*.

L'acide rutique, $C^{10}H^{20}O^2$, correspondant à l'alcool décylique, $C^{10}H^{22}O$*.

L'acide laurique, $C^{12}H^{24}O^2$, correspondant à l'alcool dodécylique, $C^{12}H^{26}O$*.

L'acide cocinique, $C^{13}H^{26}O^2$, correspondant à l'alcool tridécylique, $C^{13}H^{28}O$*.

L'acide myristique, $C^{14}H^{28}O^2$, correspondant à l'alcool tétradécylique, $C^{14}H^{30}O$*.

L'acide bénique, $C^{15}H^{30}O^2$? correspondant à l'alcool pentadécylique, $C^{15}H^{32}O$*.

L'acide palmitique, $C^{16}H^{32}O^2$, correspondant à l'alcool cétylique, $C^{16}H^{34}O$.

L'acide margarique, $C^{17}H^{34}O^2$? correspondant à l'alcool heptadécylique, $C^{17}H^{36}O$*.

L'acide stéarique, $C^{18}H^{36}O^2$, correspondant à l'alcool octodécylique, $C^{18}H^{38}O$*.

L'acide arachidique $C^{20}H^{40}O^2$, correspondant à l'alcool $C^{20}H^{42}O^2$*.

L'acide cérotique, $C^{27}H^{54}O^2$, correspondant à l'alcool cérylique, $C^{27}H^{56}O$.

L'acide mélissique, $C^{30}H^{60}O^2$, correspondant à l'alcool myricique, $C^{30}H^{62}O$.

Nous avons marqué d'un astérisque les alcools qui ne sont pas encore connus, bien que leurs acides le soient, et nous avons mis un point d'interrogation après les acides bénique et margarique, parce que l'acide bénique est loin d'être connu avec certitude et parce que, selon M. Heinz, le corps désigné jusqu'ici sous le nom d'acide margarique est un mélange d'acide palmitique et d'acide stéarique.

2° *Dans la série* $C^nH^{2n-2}O^2$:

L'acide acrylique, $C^3H^4O^2$, correspondant à l'alcool allylique, C^3H^6O.

L'acide crotonique et son isomère, l'acide méthacrylique, $C^4H^6O^2$, correspondant à deux alcools isomères, C^4H^8O*.

L'acide angélique et son isomère, l'acide méthylcrotonique, $C^5H^8O^2$, correspondant à deux alcools isomères, $C^5H^{10}O$*.

L'acide pyrotérébique et son isomère, l'acide éthylcrotonique, $C^6H^{10}O^2$, correspondant à deux alcools isomères $C^6H^{10}O^2$*.

L'acide campholique, $C^{10}H^{18}O^2$, correspondant à l'alcool menthol-lique, $C^{10}H^{20}O$.

L'acide oléique, $C^{18}H^{34}O^2$, correspondant à l'alcool oléique $C^{18}H^{36}O$*.

3° *Dans la série* $C^nH^{2n-4}O^2$:

Les acides sorbique et parasorbique, $C^6H^8O^2$, correspondant à deux alcools isomères, $C^6H^{10}O$*.

L'acide camphique, $C^{10}H^{16}O^2$, correspondant à l'alcool camphol-lique (borneol) $C^{10}H^{18}O$.

4° *Dans la série* $C^nH^{2n-6}O^2$:

L'acide hydrobenzoïque, $C^7H^8O^2$, correspondant à l'alcool, $C^7H^{10}O^2$*.

5° *Dans la série* $C^nH^{2n-8}O^2$:

L'acide benzoïque, $C^7H^6O^2$, correspondant à l'alcool benzylique, C^7H^8O.

L'acide toluique et l'acide alphatoluique, $C^8H^8O^2$, correspondant à l'alcool tollylique, $C^8H^{10}O$, et à un second alcool inconnu de même composition.

L'acide xylénique et l'acide alphaxylénique, $C^9H^{12}O^2$, correspondant à deux alcools isomères, $C^9H^{12}O^*$.

L'acide cuminique, $C^{10}H^{12}O^2$, correspondant à l'alcool cumylique, $C^{10}H^{14}O$.

L'acide alphacyménique, $C^{11}H^{14}O^2$, correspondant à l'alcool cyménylique, $C^{11}H^{16}O^*$.

6° *Dans la série* $C^nH^{2n-10}O^2$:

L'acide cinnamique et son isomère l'acide atropique, $C^9H^8O^2$, correspondant à l'alcool cinnamique, $C^9H^{10}O$, et à un isomère inconnu de cet alcool.

ÉTUDE DES ACIDES MONOATOMIQUES LES PLUS CONNUS.

Acide formique. — Préparation. Plusieurs procédés ont été mis en usage pour la préparation de l'acide formique. Cet acide se produit généralement, lorsqu'on oxyde les substances organiques. Aujourd'hui on prépare ordinairement ce corps, en décomposant l'acide oxalique au moyen de la glycérine. La glycérine, en vertu d'une action catalytique, dédouble l'acide oxalique en acide formique et anhydride carbonique, sans s'altérer elle-même :

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2}$$

On ajoute à la glycérine une solution d'acide oxalique dans l'eau et l'on distille. Lorsqu'une certaine quantité de liquide a passé, on ajoute de nouveau une solution d'acide oxalique dans le vase qui renferme la glycérine et l'on continue ainsi indéfiniment.

Pour avoir l'acide formique normal, CH^2O^2, entièrement privé d'eau, on sature les liqueurs acides distillées par l'oxyde de plomb; on évapore à siccité et l'on dessèche bien le formiate ainsi obtenu.

En plaçant ce formiate dans un tube de verre que l'on chauffe au bain de sable et à travers lequel on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sec, on donne naissance à du sulfure de plomb et à de l'acide

formique pur, qui distille et que l'on peut recueillir dans un récipient refroidi :

$$\left.\begin{matrix}(CHO)^2\\ Pb''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}Pb''\\ S\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}CHO\\ H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Formiate de plomb. — Hydrogène sulfuré. — Sulfure de plomb. — Acide formique.

Au point de vue synthétique, nous devons aussi citer le procédé de M. Berthelot, qui consiste à chauffer l'oxyde de carbone avec la potasse. Il se forme par l'union de ces corps, du formiate potassique, lequel, distillé avec l'acide sulfurique étendu, fournit l'acide formique dilué, dont on extrait l'acide pur, comme précédemment :

$$CO'' + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CHO\\ K\end{matrix}\right\}O$$

Oxyde de carbone. — Potasse. — Formiate potassique.

M. Kolbe a également obtenu le formiate de potasse, et par suite l'acide formique, en faisant passer un courant d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau sur du potassium.

$$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\ K\end{matrix}\right\} + 2CO''O = \left.\begin{matrix}CO''\\ K\\ H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}CHO\\ K\end{matrix}\right\}O$$

Eau. — Potassium. — Anhydride carbonique. — Bicarbonate de potasse. — Formiate de potasse.

Enfin, on obtient encore le formiate de potasse en chauffant l'acide cyanhydrique avec une solution alcoolique de potasse en excès :

$$\left.\begin{matrix}CAz\\ H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CHO\\ K\end{matrix}\right\}O + AzH^3$$

Acide cyanhydrique. — Potasse. — Eau. — Formiate de potasse. — Ammoniaque.

Cette dernière réaction est tout à fait analogue à celle qui donne les homologues de l'acide formique, au moyen des éthers cyanhydriques et de la potasse. L'eau peut, en effet, être considérée comme le premier terme de la série des alcools $C^nH^{2n+2}O$, car en enlevant CH^2 à l'alcool méthylique CH^4O, il reste H^2O qui rentre dans la formule générale, si l'on fait dans cette dernière $n=0$. Dès lors l'acide cyanhydrique est assimilable à un éther cyanhydrique et doit donner comme ces corps, sous l'influence des alcalis, l'acide qui correspond au premier homologue de l'eau, à l'alcool méthylique.

Propriétés. 1° Les corps avides d'eau, comme l'acide sulfurique décomposent l'acide formique avec dégagement d'oxyde de carbone

$$CH^2O^2 = \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O + CO$$

Acide formique. — Eau. — Oxyde de carbone.

2° Le chlore et le brome s'emparent de l'hydrogène de l'acide formique, mais ils ne se substituent pas à l'hydrogène enlevé, comme cela a lieu avec les homologues supérieurs de cet acide. La molécule est entièrement détruite et il se dégage un mélange de gaz chlorhydrique ou bromhydrique, et d'anhydride carbonique :

$$\underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2}$$

3° Les composés oxydants donnent lieu à une réaction semblable. Ils s'emparent de l'hydrogène de l'acide formique pour former de l'eau, et de l'anhydride carbonique se dégage. L'acide formique a même une tendance telle à éprouver cette décomposition qu'il se comporte comme un corps réducteur. Ainsi chauffé avec du nitrate de mercure ou d'argent, il réduit ces sels en en précipitant le métal.

4° Sous l'influence des bases fortes, l'acide formique se transforme en acide oxalique en dégageant de l'hydrogène :

$$\underset{\text{Acide formique.}}{2CH^2O^2} + \underset{\text{Baryte.}}{BaO} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2Ba''O^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Si l'on chauffait trop fort, dans cette opération, l'oxalate lui-même se transformerait en carbonate, avec dégagement d'oxyde de carbone.

Comme l'acide oxalique peut être transformé par l'action de l'hydrogène naissant en acide glycolique et que celui-ci peut aisément fournir l'acide acétique, la réaction des bases puissantes sur l'acide formique permet de passer de la série formique à la série acétique.

Acide acétique $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$. — Préparation. 1° L'acide acétique étendu d'eau, constitue la partie essentielle du vinaigre : il y doit son origine à l'oxydation de l'alcool contenu dans le vin.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C\left\{\begin{matrix}H^3\\H^2\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C\left\{\begin{matrix}H^3\\O\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

L'acide acétique se produit aussi en grande quantité dans la distillation sèche de plusieurs substances organiques, et notamment du bois. C'est même par ce procédé qu'on se procure la plus grande partie de cet acide que l'on emploie dans l'industrie.

Pour transformer l'alcool pur en acide acétique, il faut employer

le noir de platine, mais quand l'alcool est étendu, il s'acétifie bien plus facilement. M. Pasteur a reconnu dans ces dernières années, que contrairement à l'opinion généralement reçue, la transformation du vin en vinaigre n'est pas due seulement à l'action de l'air, en présence des corps poreux, mais bien à l'influence d'un ferment particulier que l'on trouve dans tous les tonneaux où l'on produit du vinaigre, et qui a reçu depuis longtemps le nom de mère du vinaigre. A Orléans, où l'on prépare le vinaigre en grand, on fait couler le vin à travers des tonneaux remplis de copeaux de hêtre. Ces copeaux augmentent la surface du liquide alcoolique qu'on verse par-dessus et favorisent par suite l'oxydation. L'acétification toutefois n'a lieu que lorsque ces copeaux sont déjà recouverts de mère de vinaigre; aussi lorsqu'on monte un appareil nouveau, faut-il avoir soin d'imbiber d'abord les copeaux avec le vinaigre d'un autre tonneau chargé de ferment.

Lorsqu'on distille le vinaigre, on débarrasse l'acide acétique des substances étrangères qu'il contenait en dissolution, mais on l'obtient très-étendu. Pour l'avoir au maximum de concentration, il faut saturer l'acide étendu par une base, la potasse ou la soude, évaporer à siccité, fondre l'acétate pour chasser entièrement les dernières traces d'humidité et le distiller ensuite avec de l'acide sulfurique. Pour débarrasser le liquide distillé des petites quantités d'acide sulfurique qu'il peut avoir entraîné, on l'agite avec de l'acétate de barium bien sec, et l'on distille une dernière fois sur ce sel.

L'acide acétique ainsi préparé n'est pourtant pas encore tout à fait exempt d'eau; pour l'obtenir tel, on doit le faire congeler au moyen d'un mélange réfrigérant, puis lui laisser reprendre l'état liquide, en l'abandonnant à la température ordinaire et rejeter hors du flacon les portions d'acide qui se liquéfient les premières. Après avoir subi deux ou trois fois cette opération, il est tout à fait pur.

Lorsqu'on veut retirer l'acide acétique du produit de la distillation du bois en vase clos, on opère de même. Seulement avant de décomposer l'acétate de sodium par l'acide sulfurique, on doit soumettre ce sel à une légère torréfaction qui ne l'altère pas et détruit les substances étrangères, puis le faire cristalliser.

M. Vœlckel a modifié comme il suit l'extraction de l'acide acétique des produits de la distillation du bois. Il sature ces produits par la chaux sans les rectifier. Certaines matières résineuses se séparent, tandis que d'autres restent en dissolution avec l'acétate de chaux qu'elles

colorent en brun foncé. Il filtre la liqueur, la réduit à la moitié de son volume en l'évaporant dans une chaudière de fonte, et y ajoute alors assez d'acide chlorhydrique pour lui donner une réaction acide persistante; 2 ou 3 kilogrammes d'acide par 150 litres de vinaigre suffisent ordinairement. Les résines qui étaient en solution se séparent alors, et on les enlève à l'aide d'une écumoire. On continue d'ailleurs à faire bouillir pour chasser certaines matières volatiles, telles que la créosote, qui sont devenues libres en même temps que ces résines, et l'on dessèche complétement l'acétate de chaux, après quoi on le distille avec de l'acide chlorhydrique (90 à 95 parties d'acide chlorhydrique de 1,16 de densité pour 100 p. d'acétate de chaux). Pour éliminer l'acide chlorhydrique qui est entraîné pendant la distillation, on rectifie le produit sur du dichromate potassique. Cette opération a en outre l'avantage de détruire une matière étrangère qui communique une odeur particulière à l'acide acétique.

L'acide acétique ainsi obtenu, suffit pour les besoins des arts, mais il est loin d'être à son maximum de concentration. Si on veut l'avoir à cet état, il faut le transformer en sel de soude et opérer ensuite comme nous l'avons dit plus haut.

Autrefois, on obtenait dans les pharmacies un acide très-concentré, en soumettant de l'acétate de cuivre à la distillation sèche (vinaigre radical). Du cuivre divisé reste dans la cornue lorsqu'on exécute cette opération. Toutefois, une partie de ce métal passe à l'état d'acétate au minimum qui cristallise dans le col de la cornue. Ce dernier entraîné en partie par l'acide qui distille, absorbe ensuite de l'oxygène, passe au maximum et colore cet acide en bleu. Il faut donc de toute nécessité rectifier une seconde fois l'acide acétique obtenu par ce procédé.

Outre la méthode ordinaire de préparation que nous venons de décrire et qui, seule jusqu'ici, est industrielle, il existe d'autres moyens tous synthétiques pour préparer l'acide acétique.

1° On prépare l'acétate de potasse, et par suite l'acide acétique en faisant bouillir du cyanure de méthyle avec une solution alcoolique de potasse, jusqu'à ce que tout dégagement d'ammoniaque ait cessé, et évaporant alors l'alcool.

$$\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H^3\\Az'''\end{matrix} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H^3\\\Theta''\\\Theta K\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Cyanure de méthyle. — Potasse. — Eau. — Acétate potassique. — Ammoniaque.

2° On prépare aussi l'acétate de potasse en faisant agir l'anhydride carbonique sur le kaliméthyle.

$$\text{C}\left\{\begin{matrix}\text{K}\\ \text{H}^3\end{matrix}\right. + \text{CO},\text{O} = \text{C}\left\{\begin{matrix}\text{H}^3\\ \text{C}\left\{\begin{matrix}\text{O}\\ \text{OK}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Kaliméthyle. Anhydride carbonique. Acétate potassique.

3° M. Melsens a obtenu l'acide acétique en soumettant l'acide trichloracétique à l'action de l'hydrogène naissant, dégagé au moyen de l'eau et de l'amalgame de sodium.

$$\text{C}\left\{\begin{matrix}\text{Cl}^3\\ \text{C}\left\{\begin{matrix}\text{O}\\ \text{OH}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + 3\left(\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}) = 3\left(\begin{matrix}\text{H}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}) + \text{C}\left\{\begin{matrix}\text{H}^3\\ \text{C}\left\{\begin{matrix}\text{O}\\ \text{OH}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Acide trichloracétique. Hydrogène. Acide chlorhydrique. Acide acétique.

Cette préparation est synthétique, attendu que dès 1845, M. Kolbe réussit à préparer l'acide trichloracétique, en faisant agir simultanément l'eau et le chlore sur le chlorure de carbone C^2Cl^4. Cette dernière réaction s'accomplit en deux phases; dans la première, le chlorure C^2Cl^4 absorbe Cl^2 et passe à l'état d'hexachlorure dicarbonique C^2Cl^6; dans la seconde, ce dernier corps se transforme en acides chlorhydrique et trichloracétique.

$$\text{C}^2\text{Cl}^4 + \left.\begin{matrix}\text{Cl}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\} = \text{C}^2\text{Cl}^6$$

Protochlorure de carbone. Chlore. Hexachlorure dicarbonique.

$$\text{C}^2\text{Cl}^6 + 2\left(\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}) = 3\left(\begin{matrix}\text{H}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}) + \text{C}\left\{\begin{matrix}\text{Cl}^3\\ \text{C}\left\{\begin{matrix}\text{O}\\ \text{OH}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Hexachlorure dicarbonique. Eau. Acide chlorhydrique. Acide trichloracétique.

Le protochlorure de carbone C^2Cl^4 se produit d'ailleurs lorsqu'on fait passer le perchlorure CCl^4 à travers un tube chauffé au rouge, et le perchlorure CCl^4 prend naissance dans la réaction du chlore sec sur le sulfure de carbone.

$$\text{CS}^2 + 4\left(\begin{matrix}\text{Cl}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}) = \text{CCl}^4 + 2\left(\begin{matrix}\text{Cl}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}\text{S})$$

Sulfure de carbone. Chlore. Perchlorure de carbone. Chlorure de soufre.

4° M. Hàrnitz-Harnitzky a obtenu le chlorure d'acétyle, et conséquemment l'acide acétique en faisant réagir le gaz des marais sur l'oxychlorure de carbone.

$$\underset{\text{Gaz des marais.}}{CH^4} + \underset{\text{Oxychlorure de carbone.}}{CO''Cl^2} = \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{\left.\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} H^3 \\ O \\ Cl \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{\left.\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} H^3 \\ O \\ Cl \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide acétique.}}{\left.\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} H^3 \\ O \\ OH \end{matrix}\right.}$$

Propriétés. L'acide acétique à son maximum de concentration cristallise à + 17° en tables transparentes d'un grand éclat, mais il suffit d'une petite quantité d'eau pour lui faire perdre cette propriété ; au-dessus de 17°, il constitue un liquide incolore et limpide d'une densité de 1,064 et d'une forte odeur de vinaigre. Sa saveur est fort acide, et il est assez corrosif pour déterminer une vésication, lorsqu'on l'applique sur la peau.

Il bout à 120°, sa densité de vapeur prise entre 219° et 239°, a été trouvée par M. Cahours, égale à 2,12-2,7, mais à une température plus basse, cette densité est plus forte ; elle diminue graduellement à mesure que l'on se rapproche de 219° où elle prend une valeur constante.

L'acide acétique attire l'humidité de l'air, et se mêle en toutes proportions avec l'eau et l'alcool ; lorsqu'on y ajoute de l'eau, sa densité augmente d'abord, puis diminue si l'on continue à l'étendre. Son maximum de densité est 1,073, et correspond à l'hydrate $C^2H^4O^2$ + aq. qui bout à 104°.

La vapeur d'acide acétique est inflammable et brûle avec une belle flamme bleue.

Cet acide dissout le camphre, les résines, la fibrine, l'albumine coagulée et plusieurs autres substances. Le phosphore y est un peu soluble.

L'acide azotique ne l'attaque pas. L'acide periodique le convertit en acide formique ou en anhydride carbonique, et passe lui-même à l'état d'acide iodique et même d'iode libre. C'est là un simple phénomène d'oxydation.

$$2\left(\left.\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} H^3 \\ O \\ OH \end{matrix}\right.\right) + 3\left(\left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\right) = 2\left(C\left.\begin{matrix} H \\ O \\ OH \end{matrix}\right.\right) + 2CO^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right)$$

Acide acétique. Oxygène. Acide formique. Anhydride carbonique. Eau.

Lorsqu'on chauffe un mélange d'acide acétique et d'acide sulfu-

rique concentré, ce mélange noircit et il se dégage de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride carbonique. Lorsqu'au lieu d'acide sulfurique concentré ordinaire, on emploie pour cette opération de l'acide disulfurique (acide de Nordhausen), le mélange s'échauffe, et si l'on élève davantage la température, il se dégage de l'anhydride carbonique presque exempt d'anhydride sulfureux. Enfin, lorsqu'on projette de l'anhydride sulfurique dans de l'acide acétique cristallisable, et qu'on chauffe pendant quelque temps le mélange à 75°, on obtient de l'acide sulfacétique.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O + SO^{2\prime\prime}O = [C^2H^2(SO^2)O]''\left\}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Acide acétique. — Anhydride sulfurique. — Acide sulfacétique.

On isole cet acide en étendant d'eau la liqueur, la saturant par du carbonate de plomb, et filtrant. L'excès d'anhydride sulfurique passe à l'état d'acide sulfurique et se précipite ensuite à l'état de sulfate de plomb, tandis que le sulfacétate de plomb reste en dissolution. On peut le faire cristalliser ou s'en servir pour préparer l'acide sulfacétique en le soumettant à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré :

$$[C^2H^2(SO^2)O]''\left\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Pb'' + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = PbS + [C^2H^2(SO^2)O]''\left\}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Sulfacétate de plomb. — Hydrogène sulfuré. — Sulfure de plomb. — Acide sulfacétique.

Le persulfure de phosphore transforme l'acide acétique en acide thiacétique :

$$5\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) + P^2S^5 = 5\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}S\right) + P^2O^5$$

Acide acétique. — Persulfure de phosphore — Acide thiacétique. — Anhydride phosphorique.

Le chlore se substitue à un, deux ou trois atomes de l'hydrogène de l'acide acétique. Pour que cette substitution se fasse facilement, il faut opérer au soleil. Le brome se comporte comme le chlore, mais seulement lorsqu'on le chauffe à une température élevée avec l'acide acétique, dans des tubes scellés à la lampe.

L'acide acétique conduit mal le courant galvanique, mais l'acétate de potasse est décomposé par ce courant avec formation de méthyle.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + CO^2 + \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Acétate potassique. — Eau. — Méthyle. — Hydrogène. — Anhydride carbonique. — Carbonate potassique.

Lorsqu'on distille de l'acétate de potasse avec de l'anhydride arsénieux, il passe une huile fétide et très-inflammable. Cette huile, connue sous le nom de liqueur fumante de Cadet, est principalement composée d'arséniure de méthyle $\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\Big\}As\right)^2$.

Le perchlorure, le protochlorure et l'oxychlorure de phosphore, convertissent l'acide acétique en chlorure d'acétyle volatil à 55°.

$$PCl^3 + 4\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = 4\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\} + PO'''\Big\}\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}$$

Perchlorure de phosphore. — Acide acétique. — Chlorure d'acétyle. — Acide chlorhydrique. — Acide phosphorique.

Le chlorure d'acétyle distillé sur de l'acétate de potasse, se transforme en acide acétique anhydre volatil à 137°,5.

$$\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\Big\}O$$

Chlorure d'acétyle. — Acétate de potasse. — Chlorure de potassium. — Anhydride acétique.

Lorsqu'on chauffe l'acide acétique avec les divers alcools dans des tubes scellés à la lampe, il les éthérifie ; on peut obtenir de cette manière l'acétate d'éthyle :

$$\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$$

Acide acétique. — Alcool. — Acétate d'éthyle. — Eau.

L'acétate d'éthyle a une odeur éthérée, il est peu soluble dans l'eau. Le brome le dédouble avec formation d'acide bromacétique et de bromure d'éthyle (Crafts).

$$\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}C^2H^2BrO\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C^2H^5\\Br\end{matrix}\Big\}$$

Acétate d'éthyle. — Brome. — Acide bromacétique. — Bromure d'éthyle.

Traité par le sodium, le même éther échange un ou deux atomes d'hydrogène contre du sodium. Les produits iodés ainsi obtenus font la double décomposition avec les iodures d'éthyle et de méthyle, et donnent des homologues de l'acétate d'éthyle (Frankland).

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\Bigg\{\frac{\begin{matrix}H^3\\O\end{matrix}}{OC^2H^5} + \begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\Bigg\{\frac{\begin{matrix}Na^2\\H\end{matrix}}{\begin{matrix}O\\OC^2H^5\end{matrix}} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}$$

Acétate d'éthyle. — Sodium. — Ether disodacétique. — Hydrogène.

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Na^2 \\ H \\ \hline O \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix} CH^3 \\ I \end{matrix}\right\}) = 2\left(\begin{matrix} Na \\ I \end{matrix}\right\}) + \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ H \\ \hline O \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.$$

Éther disodacétique.	Iodure de méthyle.	Iodure de sodium.	Butyrate (diméthacétate d'éthyle).

L'acide acétique est un acide puissant qui forme des sels bien définis, résultant, avec les métaux monoatomiques, de la substitution d'un atome de métal à un atome d'hydrogène. Plusieurs de ces sels se combinent avec une molécule d'acide acétique libre et forment ce qu'on appelle les biacétates :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ M' \end{matrix}\right\}O, \quad \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}O.$$

Dans ces composés, l'acide acétique doit être considéré comme jouant le même rôle que l'eau de cristallisation dans les sels.

Les acétates solubles prennent une couleur rouge foncée lorsqu'on ajoute un peu de chlorure ferrique à leur solution. Cette coloration due à la formation de l'acétate ferrique disparaît sous l'influence des corps réducteurs qui ramènent l'acétate ferrique à l'état d'acétate ferreux.

Chauffés avec un excès d'alcali, les acétates donnent du gaz des marais.

Distillés avec l'acide sulfurique dilué, ils donnent de l'acide acétique, que l'on peut reconnaître à la propriété qu'il a de former un sous-sel de plomb, qui bleuit le tournesol, lorsqu'on le laisse digérer avec de la litharge.

Acide butyrique $\left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ H \end{matrix}\right\}O$. — Préparation. 1° L'acide butyrique se rencontre tout formé dans les tiges ou les fruits de certains végétaux, tels que le caroubier et le tamarinier, d'où on peut l'extraire en distillant ces parties végétales avec de l'acide sulfurique étendu. On ne peut toutefois pas obtenir de grandes quantités d'acide butyrique par ce procédé.

2° Il existe dans le beurre un corps gras neutre, la tributyrine de la glycérine ordinaire, qui se résout en un butyrate alcalin et en glycérine lorsqu'on le saponifie par la potasse ou la soude.

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ (C^4H^7O)^3 \end{matrix}\right\}O^3 + 3\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O\right) = 3\left(\left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ K \end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ H^3 \end{matrix}\right\}O^3$$

Tributyrine de la glycérine ordinaire.	Hydrate potassique.	Butyrate potassique.	Glycérine

C'est de ce composé que M. Chevreul l'a extrait pour la première fois. Toutefois, la butyrine est mêlée à une foule d'autres corps gras neutres qu'on en sépare difficilement, et dont plusieurs fournissent par la distillation des acides volatils homologues de l'acide butyrique (acides caproïque, caprylique, caprique). Il en résulte que l'acide butyrique préparé au moyen du beurre est fort difficile à purifier. Comme d'ailleurs, le rendement est faible, ce procédé n'est jamais employé.

3° L'acide butyrique se produit dans une fermentation particulière des diverses espèces de sucres, de l'amidon et d'autres matières analogues. Lorsqu'on abandonne ces matières en présence de la caséine ou de ses congénères à une température de 30° environ, il s'y développe d'abord un mycoderme qui agit comme ferment, et les transforme en acide lactique ; puis un animalcule infusoire, agissant aussi comme ferment, se développe à son tour et sous son influence l'acide lactique se convertit en acide butyrique, anhydride carbonique et hydrogène.

L'équation suivante rend compte d'une telle transformation :

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{2C^3H^6O^3} = \underset{\text{Acide butyrique.}}{C^4H^8O^2} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2H^2}$$

Toutefois, comme il s'agit ici non d'une simple réaction chimique, mais d'une action vitale, il est infiniment probable que les phénomènes sont plus compliqués, et que cette équation n'est exacte qu'en apparence.

Voici comment on opère pour préparer l'acide butyrique au moyen de la fermentation.

On fait dissoudre trois kilogrammes de sucre de canne, et quinze grammes d'acide tartrique dans quinze kilogrammes d'eau bouillante, on abandonne pendant quelques jours, puis on ajoute au mélange soixante grammes de vieux fromage pourri, délayé dans quatre kilogrammes de lait caillé et écrémé, ainsi qu'un demi-kilogramme de craie lavée. Le mélange abandonné à une température de 30° ou 35°, et remué plusieurs fois par jour, se trouve pris au bout d'une dizaine de jours en une bouillie épaisse de lactale de chaux. Après quelques jours la masse redevient plus fluide, et des bulles de gaz commencent à s'y développer. Lorsque tout dégagement de gaz a cessé, ce qui n'a guère lieu qu'après cinq ou six semaines, la fermentation est terminée. On ajoute alors au liquide une solution de quatre kilogrammes de carbonate de soude cristallisé, et l'on filtre

sur une toile pour séparer le carbonate de chaux qu'on lave aussi bien que possible.

Le liquide filtré est réduit par l'ébullition à cinq kilogrammes, puis additionné de $2^{kil},750^{gr}$ d'acide sulfurique; la plus grande quantité de l'acide butyrique se sépare alors sous la forme d'une huile qui vient nager à la surface du liquide, et qu'on décante au moyen d'un entonnoir à robinet. Le liquide aqueux est ensuite distillé. Le produit de la distillation saturé par du carbonate sodique, convenablement évaporé et traité par l'acide sulfurique, donne une nouvelle quantité d'acide butyrique qu'on ajoute à la première.

On distille enfin l'acide butyrique ainsi obtenu après y avoir ajouté soixante grammes d'acide sulfurique par kilogrammes. Cet acide a pour effet de transformer en bisulfate le sulfate neutre de soude dont l'acide butyrique est rouillé, et qui, sans cela, occasionnerait des soubresauts pendant la distillation. On met de côté les premières portions qui distillent et qui sont hydratées. On change de récipient lorsque la température a atteint 164°. Ce qui passe alors est de l'acide butyrique pur.

M. Schubert a proposé de remplacer dans cette opération le fromage par la viande et le sucre par l'empois d'amidon (1 partie de viande pour 4 d'amidon); la fermentation serait alors achevée selon lui en cinq ou six jours. Selon M. Wicklès, ce procédé fort économique aurait en outre l'avantage de réussir en petit.

4° L'acide butyrique peut encore être préparé par l'oxydation de l'alcool butylique que l'on retire, par distillation fractionnée, des mêmes résidus qui servent à l'extraction de l'alcool amylique. Mais, comme ces résidus renferment fort peu d'alcool butylique, et qu'il faut beaucoup de temps pour séparer cet alcool à l'état de pureté, on n'emploie jamais ce procédé pour se procurer l'acide butyrique.

5° Lorsqu'on fait agir l'iodure de méthyle ou l'iodure d'éthyle sur les dérivés disodés ou monosodés de l'acétate d'éthyle, on obtient des corps qui ont la même composition que le butyrate d'éthyle, et qui donneraient conséquemment des acides de même composition que l'acide butyrique par la saponification (Frankland et Duppa).

$$\begin{matrix} \text{Ether disodacétiq. e.} \\ \text{C}\left\{\begin{matrix} \text{Na}^2 \\ \text{H} \\ \hline \text{O} \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{matrix}\right. \end{matrix} + \begin{matrix} 2\text{CH}^3\text{I} \\ \text{Iodure de méthyle.} \end{matrix} = \begin{matrix} \text{Diméthacétate d'éthyle.} \\ \text{C}\left\{\begin{matrix} (\text{CH}^3)^2 \\ \text{H} \\ \hline \text{O} \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{matrix}\right. \end{matrix} + \begin{matrix} 2\text{NaI} \\ \text{Iodure de potassium} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} Na \\ H^2 \\ O \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right. + C^2H^5I = \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H^2 \\ O \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right. + NaI$$

Éther monosodacétique. — Iodure d'éthyle. — Éthacétate d'éthyle. — Iodure de potassium.

Le diméthacétate et l'éthacétate d'éthyle donneraient-ils deux acides identiques entre eux et avec l'acide butyrique de fermentation, ou ces trois acides sont-ils isomères, c'est ce qu'on ne saurait encore préciser. Il est probable toutefois que l'acide éthacétique est identique avec l'acide butyrique de fermentation et isomère avec l'acide diméthacétique.

Propriétés. L'acide butyrique pur est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur intermédiaire entre celle du beurre fort et celle de l'acide acétique et d'une saveur acide et brûlante.

La densité de l'acide butyrique à son maximum de concentration est de 0,9886 à 0°, de 0,9739 à 15° et de 0,9675 à 25°; la densité d'un mélange de deux parties de cet acide et d'une partie d'eau est égale à 1,00287.

L'acide butyrique est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'esprit-de-bois. Il bout à 164°, sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,7 à la température de 261°. De même que pour l'acide acétique, ce nombre ne devient constant qu'à une température assez éloignée du point d'ébullition. L'acide butyrique ne se solidifie pas à — 20°, mais il cristallise en larges lames dans un mélange d'anhydrique carbonique solide et d'éther. Il attaque et désorganise la peau.

La vapeur d'acide butyrique est inflammable et brûle avec une flamme bleue.

L'acide butyrique n'est point altéré à la température ordinaire par l'acide sulfurique, il ne se décompose même que partiellement lorsqu'on chauffe un tel mélange.

L'acide azotique n'attaque pas l'acide butyrique à froid, mais par une ébullition prolongée, il le transforme en acide succinique.

$$2C^4H^8O^2 + 3O^2 = 2H^2O + 2C^4H^6O^4$$

Acide butyrique. — Oxygène. — Eau. — Acide succinique.

Sous l'influence du chlore sec, l'acide butyrique se convertit au soleil en acide bichloro-butyrique d'abord et en acide quadrichloro-butyrique ensuite.

Le brome n'agit pas à froid sur l'acide butyrique, mais si l'on en-

ferme le mélange de ces deux substances dans des tubes scellés à la lampe, et qu'on le chauffe à une température comprise entre 150° et 200°, il se forme de l'acide bromhydrique, et selon la quantité de brome, des acides mono-bromo ou bibromo-butyrique. Ce dernier est cristallisable. Il arrive souvent dans cette opération que du charbon se dépose, et qu'une portion d'acide entièrement décomposée cède son oxygène à une autre partie du même corps laquelle se convertit en acide succinique.

Le perchlorure de phosphore transforme l'acide butyrique en chlorure de butyryle.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\end{matrix}\right\}O + PCl^5 = PCl^3O + HCl + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Acide butyrique. — Perchlorure de phosphore. — Oxychlorure de phosphore. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de butyryle.

Ce chlorure bout à 95°. Il se décompose au contact de l'eau en fournissant de l'acide butyrique et de l'acide chlorhydrique; distillé sur du butyrate sodique sec, il donne du chlorure de sodium et de l'anhydride butyrique volatil à 190°.

Monobasique et monoatomique, l'acide butyrique échange un atome d'hydrogène contre un atome d'un métal ou contre un radical d'alcool monoatomique, et forme ainsi des sels neutres ou des éthers.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O'\\M'\end{matrix}\right\}O \qquad\qquad \left.\begin{matrix}C^4H^7O'\\R'\end{matrix}\right\}O$$

Butyrate neutre. — Éther butyrique neutre.

Les butyrates secs sont sans odeur; mais lorsqu'ils sont humides, ils présentent l'odeur du beurre. Ils sont ordinairement solubles dans l'eau et cristallisables; jetés sur l'eau, ils présentent souvent des mouvements giratoires.

Le butyrate de chaux donne de la butyrone $C^7H^{14}O = \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\C^3H^7\end{matrix}\right\}$ lorsqu'on le soumet à la distillation sèche; il se produit en outre, dans ce cas, des acétones inférieures de la même série.

Acide valérique $\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\end{matrix}\right\}O$. — Préparation. Cet acide a été retiré pour la première fois de l'huile de marsouin qui en renferme les éléments à l'état de corps gras neutre; plus tard, on l'a extrait de la racine de valériane. Aujourd'hui on le prépare exclusivement en oxydant l'alcool amylique d'où il dérive par la substitution de O à H^2.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^5H^9O'\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alcool amylique. Oxygène. Eau. Acide valérique.

Voici comment on opère :

On dissout l'alcool amylique dans de l'acide sulfurique concentré ; on fait tomber peu à peu la liqueur dans une solution aqueuse de dichromate de potasse, et l'on distille lorsque la réaction s'est calmée. Il passe une solution aqueuse d'acide valérique recouverte d'une couche huileuse d'aldéhyde valérique. On décante cette dernière, on sature la liqueur acide par un carbonate alcalin et l'on évapore à siccité. Le valérate alcalin est ensuite distillé avec de l'acide sulfurique étendu, et le produit est soumis à la distillation fractionnée et débarrassé, par ce moyen, de l'eau qu'il renferme.

On peut encore chauffer un mélange d'une partie d'alcool amylique, et de dix parties de chaux potassée à 170° d'abord, puis à 200° pendant 10 à 12 heures jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé. On laisse alors refroidir le mélange à l'abri de l'air, parce qu'il est pyrophorique, puis on le distille avec de l'acide sulfurique dilué. Le produit saturé par du carbonate sodique est évaporé à sec ; ce qui le débarrasse des matières huileuses dont il pourrait être souillé. Après quoi on le distille avec de l'acide sulfurique et on le sépare de l'eau par de nouvelles rectifications.

Propriétés. L'acide valérique est un liquide mobile, incolore, d'une saveur acide et piquante, d'une odeur persistante et forte qui rappelle la valériane ; il bout sans altération à 175° et ne se solidifie pas à — 15°. Sa densité est de 0,937 à 16°,5, sa densité de vapeur = 3,68-3,66. Il produit une tache blanche sur la langue.

Les vapeurs d'acide valérique brûlent avec une flamme fuligineuse. Lorsqu'on décompose un valérate dissous dans l'eau, au moyen d'un acide minéral, l'acide valérique se sépare sous la forme d'un hydrate huileux $C^5H^{10}O^2 + aq.$ qui bout plus bas que l'acide normal, perd son eau par la chaleur, et dont la densité est de 0,950 (plus élevée que celle de l'acide sec).

L'acide valérique se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther ; l'acide acétique de 1,07 de densité en dissout aussi de grandes quantités, mais l'eau n'en dissout qu'un trentième de son poids à 12°. Aussi une solution alcoolique d'acide valérique se trouble-t-elle par l'addition de très-peu d'eau, et s'éclaircit-elle de nouveau par l'addition d'une quantité d'eau plus considérable.

Le camphre et quelques résines se dissolvent dans l'acide valérique. Le soufre y est totalement insoluble.

L'acide sulfurique charbonne à chaud l'acide valérique en dégageant de l'anhydride sulfureux. L'acide azotique concentré finit par le convertir en acide nitro-valérique :

$$\underset{\text{Acide valérique.}}{C^5H^{10}O^2} + \underset{\text{Acide azotique.}}{AzHO^3} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide nitro-valérique.}}{C^5H^9(AzO^2)O^2}$$

Les vapeurs d'acide valérique dirigées à travers un tube chauffé au rouge et plein de pierre ponce en fragments, donne beaucoup de gaz parmi lesquels on distingue l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone, l'éthylène, le propylène, le butylène, et peut-être d'autres hydrocarbures de la série C^nH^{2n}. Le propylène C^3H^6 paraît être le plus abondant de ces hydrocarbures.

Distillé avec un excès de baryte, l'acide valérique donne également des produits gazeux, parmi lesquels on rencontre des hydrogènes carbonés de la série de l'éthylène (C^nH^{2n}), de l'hydrogène libre et peut-être du gaz des marais.

Le chlore transforme l'acide valérique en produits de substitution. Le brome ne l'attaque pas à froid ; à 100° et au-dessus, il le transforme en acide bromovalérique.

L'acide valérique conduit mal le courant galvanique, mais le valérate potassique en solution aqueuse soumis à l'influence de ce courant, laisse dégager de l'hydrogène, du gaz carbonique et du butylène C^4H^8, il se produit en même temps du dibutyle liquide C^8H^{18} qui vient nager à la surface de la liqueur.

L'acide valérique forme des sels définis qui proviennent de la substitution d'un métal à l'hydrogène typique qu'il contient. Ces sels répondent à la formule générale $\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\M'\end{matrix}\right\}O$.

Sous l'influence de l'oxychlorure de phosphore, le valérate de potasse bien sec se transforme en anhydride valérique volatil à 215°.

$$\underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PO'''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Valérate de potassium.}}{6\left(\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\K\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Phosphate de potassium.}}{PO'''\left\{\begin{matrix}OK\\OK\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{3\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right)}$$

$$+ \underset{\text{Anhydride valérique.}}{3\left(\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^5H^9O\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Les valérates sont sans odeur lorsqu'ils sont secs ; lorsqu'ils sont humides, au contraire, ils exhalent une forte odeur d'acide valé-

rique. Ils jouissent de la propriété de tournoyer à la surface de l'eau et plusieurs d'entre eux, notamment les valérates alcalins, ont une saveur sucrée.

Acide benzoïque $\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O$. L'acide benzoïque est connu depuis fort longtemps, on l'obtient dans une foule de réactions :

Préparation. 1° On extrait l'acide benzoïque de la résine de benjoin où il existe tout formé. A cet effet, on place 500 grammes de cette résine grossièrement pulvérisée dans un vase plat en tôle de 25 à 30 centimètres de diamètre et de 5 à 6 centimètres de profondeur. On colle sur les bords de ce vase une feuille de papier buvard bien tendue, au-dessus de laquelle on place un chapeau de carton, grand comme un chapeau d'homme, et ouvert seulement à la partie inférieure. Ce chapeau se fixe au moyen d'une ficelle qu'on attache aux anses du vase. On chauffe ensuite ce dernier au bain de sable à une température modérée pendant 3 ou 4 heures. L'acide benzoïque en vapeurs passe à travers le diaphragme de papier buvard, et vient cristalliser dans le chapeau de carton, tandis que ce diaphragme retient les produits huileux et empyreumatiques.

Ce procédé est loin de donner tout l'acide benzoïque que le benjoin renferme. On arrive à de meilleurs résultats en faisant bouillir pendant quelques heures cette résine pulvérisée, avec un lait de chaux, filtrant, concentrant la liqueur, et la précipitant finalement par l'acide chlorhydrique. L'acide benzoïque qui se dépose doit être purifié par sublimation ou par cristallisation dans l'eau bouillante.

2° Dans ces dernières années, l'acide benzoïque étant devenu un produit industriel, on le prépare aujourd'hui en grand au moyen de l'urine des herbivores qui renferme de l'acide hippurique. Il suffit pour cela de faire bouillir ces urines avec de l'acide chlorhydrique, et de les laisser refroidir. L'acide benzoïque cristallise par le refroidissement, et l'on n'a plus qu'à le purifier par cristallisation dans l'eau bouillante. Les urines d'où l'acide benzoïque s'est déposé, tiennent en dissolution du glycocolle (acide glycollamidique) $C^2H^5AzO^2$.

$$\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^2O''\\H\end{matrix}\right\}O\right]'\\C^7H^5O'\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^2O''\\H\end{matrix}\right\}O\right]'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acide hippurique (benzo-glycocolle). — Eau — Glycocolle. — Acide benzoïque.

3° MM. Lauth et Grimaux ont reconnu que l'on obtient des quantités considérables d'acide benzoïque, en oxydant par l'acide azotique le toluène monochloré fait à chaud (chlorure de benzyle).

Les deux premiers procédés de préparation sont les seuls actuellement employés dans l'industrie, mais celui de MM. Lauth et Grimaux mériterait de les remplacer.

En outre de ces méthodes de préparation qui sont ou peuvent devenir industrielles, on obtient encore l'acide benzoïque par les moyens qui suivent.

4° L'aldéhyde benzoïque (essence d'amandes amères), que l'on retire des amandes amères, en distillant ces amandes avec l'eau, s'oxyde à l'air et se convertit ainsi en acide benzoïque :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2C^7H^6O} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{2C^7H^6O^2}$$

5° Le toluène trichloré se transforme en benzoate et en chlorure de potassium, lorsqu'on le chauffe avec une solution concentrée d'hydrate potassique dans l'alcool (Naquet) :

$$\underset{\text{Toluène trichloré.}}{C^7H^5Cl^3} + \underset{\text{Hydrate potassique.}}{4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Benzoate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{3\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

$$+ \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

6° L'acide benzoïque se forme lorsqu'on fait agir l'eau sur le chlorure de benzoïle, et ce dernier s'obtient par la réaction de la benzine en vapeurs sur l'oxychlorure de carbone (Harnitz-Harnitzky) :

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Chlorure de carbonyle.}}{CO''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Chlorure de benzoïle.}}{C^6H^5(CO)\left\}\begin{matrix}\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Chlorure de benzoïle.}}{C^6H^5(CO)\left\}\begin{matrix}\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O}$$

7° L'acide benzoïque enfin se produit dans une foule de réactions. C'est ainsi qu'on l'obtient dans l'oxydation du cumène, de l'éthylebenzine, de l'aldéhyde cinnamique, de l'acide cinnamique, du cinnamène, de la caséine, de la gélatine, etc., etc.

Propriétés. L'acide benzoïque cristallise en lames ou en aiguilles flexibles, diaphanes et nacrées; il a une odeur agréable qui rap-

pelle celle du benjoin, sa saveur est âcre et acide. Il fond à 120°, se sublime à 145°, et bout sans altération à 239°, ses vapeurs sont âcres et excitent fortement la toux. Il se dissout dans deux fois son poids d'eau bouillante, et seulement dans deux cent fois son poids d'eau froide. L'alcool et l'éther le dissolvent en grande quantité.

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide benzoïque, mais l'eau précipite ce dernier acide de cette liqueur. L'acide sulfurique de Nordhausen, et surtout l'anhydride sulfurique convertissent l'acide benzoïque en acide sulfobenzoïque. Ce dernier acide, formant un sel de baryte soluble dans l'eau, peut être facilement séparé de l'excès d'anhydride sulfurique qu'il contient. On n'a pour cela qu'à l'étendre d'eau, précipiter la solution par l'eau de baryte, la faire traverser par un courant de gaz carbonique pour éliminer l'excès d'hydrate barytique, la filtrer et l'abandonner à l'évaporation. Le sulfobenzoate de barium cristallise.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Anhydride sulfurique.}}{SO^{2\prime\prime}O} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^7H^4(SO^2OH)'\\H\end{matrix}\right\}O = (C^7H^4SO^2)''\left\}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{Acide sulfobenzoïque.}}$$

L'acide azotique concentré transforme l'acide benzoïque en acide nitrobenzoïque, et un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique le convertit en acide binitrobenzoïque :

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide azotique.}}{\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide nitrobenzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^4(AzO^2)O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide azotique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acide binitrobenzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^3(AzO^2)^2O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

L'acide nitrobenzoïque donne de l'acide oxybenzamique, improprement nommé acide benzamique, lorsqu'on le soumet à l'influence des agents réducteurs :

$$\underset{\text{Acide benzamique.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^4(AzO^2)O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide oxybenzamique.}}{\left(\left.\begin{matrix}C^7H^4O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\left.\begin{matrix}\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Le chlore paraît donner, au soleil, des produits de substitution de l'acide benzoïque. Le dérivé monochloré s'obtient du reste facilement en chauffant l'acide benzoïque avec le perchlorure d'antimoine.

Le brome n'agit pas sur l'acide benzoïque à froid, mais il convertit le benzoate d'argent en acide bromobenzoïque. Ce dernier donne de l'acide oxybenzamique par l'action de l'ammoniaque (Alexeïef).

$$\underset{\text{Benzoate d'argent.}}{C^7H^5AgO^2} + \underset{\text{Brome.}}{Br^2} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{AgBr} + \underset{\text{Acide bromobenzoïque.}}{C^7H^5BrO^2}$$

$$\underset{\text{Acide bromobenzoïque.}}{C^7H^5BrO^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Acide oxybenzamique.}}{C^7H^7AzO^2} + \underset{\text{Bromure d'ammonium.}}{AzH^4Br}$$

Soumis à l'influence de l'hydrogène naissant, l'acide benzoïque se réduit en partie en aldéhyde benzoïque (Kolbe), et même en alcool benzoïque (Friedel), et en partie fixe H^2, en donnant un acide nouveau, l'acide hydrobenzoïque.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Alcool benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}O}$$

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide Hydrobenzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^7O\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Distillé avec un excès de chaux ou de baryte, l'acide benzoïque se dédouble en anhydride carbonique et en benzine C^6H^6; le même dédoublement a lieu lorsqu'on dirige les vapeurs de cet acide à travers un tube chauffé au rouge ou plus simplement lorsqu'on distille une partie d'acide benzoïque avec cinq ou six parties de pierre ponce finement pulvérisée.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

Traité par le perchlorure de phosphore, l'acide benzoïque produit du chlorure de benzoïle.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PCl^3O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure de benzoïle.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Ce chlorure bout à 196°. Distillé sur du benzoate de sodium sec, il donne de l'anhydride benzoïque, corps cristallisable, fusible à 42°, et volatil sans décomposition à 310°.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O$$

Chlorure de benzoïle. — Benzoate de potassium. — Chlorure de potassium. — Anhydride benzoïque.

L'acide benzoïque, en réagissant sur les bases, échange son hydrogène typique contre un métal, et donne naissance à des sels qui répondent à la formule générale $\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\M'\end{matrix}\right\}O$.

La plupart des benzoates sont solubles dans l'eau. Les acides minéraux et organiques solubles précipitent de l'acide benzoïque de leur solution ; le benzoate de chaux soumis à la distillation sèche donne de la benzophénone $C^{13}H^{10}O$, de la benzine, C^6H^6, du diphényle $C^{12}H^{10}$ et un hydrocarbure isomère de la naphtaline, $C^{10}H^8$.

L'acide benzoïque éthérifie facilement les alcools sous l'action d'un courant de gaz acide chlorhydrique.

Appendice à l'acide benzoïque.

Acide hippurique. L'acide hippurique se rencontre à l'état de sel de soude ou d'ammoniaque dans l'urine des herbivores : l'urine de l'homme en contient aussi, mais en proportion beaucoup moindre. On a constaté que la quantité qu'elle en renferme peut s'accroître sous l'influence de certaines maladies, telles que le diabète et la danse de Saint-Guy ; elle s'accroît aussi après l'ingestion de certaines substances telles que l'acide benzoïque, l'éther benzoïque, l'aldéhyde benzoïque et l'acide cinnamique. On ne peut douter dans ce cas que l'acide hippurique ne soit dû à l'acide benzoïque ingéré, car si on mange au lieu d'acide benzoïque un de ses homologues, l'acide toluique, par exemple, les urines contiennent un homologue de l'acide hippurique.

Quand les chevaux travaillent beaucoup, leur urine contient de l'acide benzoïque au lieu d'acide hippurique.

Préparation. 1° L'acide hippurique peut être obtenu par la réaction du chlorure de benzoïle sur le glycocolle zincique ou argentique (Dessaignes).

$$C^2H^4AgAzO^2 + C^7H^5OCl = AgCl + C^9H^9AzO^3$$

Glycocolle argentique. — Chlorure de benzoïle. — Chlorure d'argent. — Acide hippurique.

2° Généralement on extrait l'acide hippurique de l'urine de vache. Suivant M. Gregory, le meilleur procédé pour cela consiste à ajouter un lait de chaux à de l'urine récente, à faire bouillir pendant quelques instants et à évaporer au dixième la liqueur préalablement filtrée à chaud. On sursature la liqueur ainsi concentrée par l'acide chlorhydrique; par le refroidissement, elle fournit alors une abondante cristallisation d'acide hippurique impur que l'on purifie en la transformant de nouveau en sel calcique.

Propriétés. L'acide hippurique cristallise en gros cristaux brillants appartenant au système rhombique, d'une densité de 1,308. Sa saveur est amère, il exige pour se dissoudre 600 parties d'eau à 0°, et une quantité beaucoup moins considérable d'eau bouillante. Sa solution aqueuse rougit faiblement le tournesol; l'alcool le dissout aisément, et l'éther le dissout à peine; il est également peu soluble dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

L'acide hippurique fond à une douce chaleur; à 240°, il bout en se décomposant : il se forme dans cette décomposition de l'acide benzoïque, du cyanure de phényle, du charbon et un produit qui a une forte odeur cyanhydrique.

Les acides minéraux étendus et bouillants fixent de l'eau sur l'acide hippurique, et le convertissent en glycocolle et en acide benzoïque :

$$\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^2O''\\ H\end{matrix}\right\}O\right]'\\ C^7H^5O\\ H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^2O''\\ H\end{matrix}\right\}O\right]'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\ H\end{matrix}\right\}O$$

Acide hippurique. Eau. Glycocolle. Acide benzoïque.

Les solutions alcalines bouillantes donnent lieu au même dédoublement, l'acide benzoïque reste alors à l'état de benzoate.

L'acide azoteux convertit l'acide hippurique en acide benzoglycocolique, eau et azote libre.

$$\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^2O''\\ H\end{matrix}\right\}O\right]'\\ C^7H^5O'\\ H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}AzO\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Az\\ Az\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^2O''\\ C^7H^5O\\ H\end{matrix}\right\}O^2$$

Acide hippurique. Acide azoteux. Azote. Eau. Acide benzoglycolique.

Bouilli avec des agents oxydants, comme le peroxyde de plomb PbO^2, l'acide hippurique donne de l'eau, de l'anhydride carbonique et de la benzamide (Fehling).

$$\underset{\text{Acide hippurique.}}{2C^9H^9AzO^3} + \underset{\text{Oxygène.}}{3O^2} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{4CO^2} + \underset{\text{Benzamide.}}{2C^7H^7AzO}$$

L'acide hippurique se dissout en telle quantité dans la solution aqueuse du phosphate sodique, que cette solution perd sa réaction alcaline et devient acide. Cette réaction explique la réaction acide de l'urine récente de l'homme et des animaux.

L'acide hippurique échange un atome d'hydrogène contre les métaux monoatomiques, et donne des sels dont la formule générale est $C^9H^8M'AzO^3$. Distillés avec de la chaux en excès, ces sels donnent à la fois de la benzine et de l'ammoniaque.

Constitution de l'acide hippurique. L'acide hippurique est une amide secondaire dérivant d'une molécule d'ammoniaque dont un atome d'hydrogène est remplacé par le résidu monoatomique de l'acide glycolique $\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O$, et l'autre par le benzoïle C^7H^5O ; toutes ses réactions s'expliquent fort bien dans cette hypothèse.

Il en est de même de sa production synthétique au moyen du chlorure de benzoïle et du sel d'argent du glycocolle. Toutefois, comme l'atome d'hydrogène qui, dans ce sel, est remplacé par l'argent n'est point le même qui, dans l'acide hippurique, est remplacé par le benzoïle, on doit admettre que la réaction s'accomplit en deux phases. Dans la première phase, le chlorure de benzoïle en réagissant sur le glycocolle argentique, produirait de l'hippurate d'argent et de l'acide chlorhydrique, et dans la deuxième, cet acide chlorhydrique transformerait l'hippurate d'argent en acide hippurique, en passant lui-même à l'état de chlorure d'argent.

$$1.\ \left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^2O''\\Ag\end{matrix}\right\}O\right]'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^2O''\\Ag\end{matrix}\right\}O\right]\\C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Glycocolle argentique. — Chlorure de benzoïle. — Acide chlorhydrique. — Hippurate d'argent.

$$2.\ \left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^2O''\\Ag\end{matrix}\right\}O\right]'\\C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^2O''\\H\end{matrix}\right\}O\right]'\\C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Hippurate d'argent. — Acide chlorhydrique. — Acide hippurique. — Chlorure d'argent.

ACIDES DIATOMIQUES

Ces acides dérivent des alcools diatomiques par substitution de O à H^2, ils renferment alors trois atomes d'oxygène et sont seulement monobasiques; ou par substitution de O^2 à H^4, ils sont alors bibasiques et renferment quatre atomes d'oxygène.

De même qu'à chaque série d'hydrocarbures correspondent une série d'alcools monoatomiques et une série d'acides monoatomiques, de même aussi, à chacune de ces mêmes séries d'hydrocarbures correspondent une série de glycols, une série d'acides diatomiques et monobasiques, et une série d'acides diatomiques et bibasiques.

HYDROCARBURES

C^nH^{2n+2}, C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2}, C^nH^{2n-4}, C^nH^{2n-6}, C^nH^{2n-8}.

GLYCOLS

$C^nH^{2n+2}O^2$, $C^nH^{2n}O^2$, $C^nH^{2n-2}O^2$, $C^nH^{2n-4}O^2$, $C^nH^{2n-6}O^2$, $C^nH^{2n-8}O^2$.

ACIDES DIATOMIQUES ET MONOBASIQUES

$C^nH^{2n}O^3$, $C^nH^{2n-2}O^3$, $C^nH^{2n-4}O^3$; $C^nH^{2n-6}O^3$, $C^nH^{2n-8}O^3$, $C^nH^{2n-10}O^3$.

ACIDES DIATOMIQUES ET BIBASIQUES

$C^nH^{2n-2}O^4$, $C^nH^{2n-4}O^4$, $C^nH^{2n-6}O^4$, $C^nH^{2n-8}O^4$, $C^nH^{2n-10}O^4$, $C^nH^{2n-12}O^4$.

ACIDES DIATOMIQUES ET MONOBASIQUES.

Les seuls acides bien étudiés de cette classe sont ceux qui correspondent aux formules générales $C^nH^{2n}O^3$ et $C^2H^{2n-8}O^3$, c'est-à-dire ceux qui appartiennent à la série des acides gras et à la série aromatique. On en connaît quelques autres, mais ils sont très-incomplétement étudiés.

Préparation. — *Premier procédé.* On prépare ces acides en soumettant à l'action de l'acide azoteux certaines amides, telles que le glycocolle et les corps analogues, obtenues, soit par l'action de l'ammoniaque sur les dérivés monobromés des acides monoatomiques, soit par la réduction des acides monoatomiques nitrés ; il se produit en même temps de l'eau et de l'azote :

$$\left[\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ H \end{matrix}\Big\}\,O\right]'\Bigg\}\,Az \;+\; \begin{matrix} AzO \\ H \end{matrix}\Big\}\,O$$

Glycocolle. Acide azoteux.

$$= \begin{matrix} C^2H^2O'' \\ H^2 \end{matrix}\Big\}\,O^2 \;+\; \begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix}\Big\} \;+\; \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}\,O$$

Acide glycolique. Azote. Eau.

Deuxième procédé. On obtient encore ces acides en faisant agir l'oxyde d'argent humide sur les dérivés monochlorés ou monobromés des acides monoatomiques de la même série :

$$2C^4H^7BrO^2 + Ag^2O + H^2O = 2AgBr + 2C^4H^8O^3$$

Acide bromobutyrique. Oxyde d'argent. Eau. Bromure d'argent. Acide oxybutyrique.

On peut, dans cette réaction, remplacer l'oxyde d'argent par la potasse caustique.

Ce procédé a échoué dans la série aromatique, parce que les acides chlorés ou bromés connus dans cette série renferment le chlore ou le brome dans la chaîne principale (*voy.* Phénols).

Troisième procédé. On oxyde les glycols correspondants, au moyen du noir de platine, en prenant les précautions nécessaires pour que l'oxydation marche avec lenteur :

$$\begin{matrix} C^3H^6'' \\ H^2 \end{matrix}\Big\}\,O^2 \;+\; \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\} \;=\; \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}\,O \;+\; \begin{matrix} C^3H^4O'' \\ H^2 \end{matrix}\Big\}\,O^2$$

Propylglycol. Oxygène. Eau. Acide lactique.

Toutefois, lorsque les glycols ont une molécule un peu compliquée, celle-ci ne peut résister à l'oxydation ; un atome de carbone et deux atomes d'hydrogène se séparent à l'état d'eau et d'anhydride carbonique, et l'on obtient, au lieu de l'acide correspondant au glycol employé, celui qui correspond au glycol de la série inférieure.

Ainsi l'oxydation de l'amylglycol, au lieu de donner l'acide oxyvalérique, donne l'acide oxybutyrique.

Quatrième procédé. La monochlorhydrine d'un glycol, chauffée avec une solution alcoolique de cyanure de potassium, donne du chlorure de potassium et une cyanhydrine. Cette cyanhydrine, bouillie avec une solution alcoolique de potasse, produit un dégagement d'ammoniaque et il reste en dissolution le sel de potasse d'un acide qui correspond au glycol supérieur d'un degré à celui d'où l'on est parti. Ainsi, en partant de la chlorhydrine du glycol $C^2H^6O^2$, on obtient l'acide lactique $C^3H^6O^3$ qui correspond au propylglycol $C^3H^8O^2$:

$$\underset{\text{Chlorhydrine du glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Cyanure potassique.}}{\left.\begin{matrix}K\\CAz\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Cyanhydrine du glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\CAz\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure potassique.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

$$2^\circ\ \underset{\text{Cyanhydrine du glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\CAz\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Hydrate potassique.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Lactate de potasse.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\COOK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}$$

Cinquième procédé. Les dichlorures des radicaux de ces acides, traités par l'eau, se transforment en acides monoatomiques monochlorés correspondants, en dégageant de l'acide chlorhydrique. Or, comme à l'aide de ces acides monochlorés on peut préparer les corps dont nous nous occupons, il est évident que faire la synthèse des chlorures de leurs radicaux, ce serait effectuer leur propre synthèse. M. Lippemann est parvenu à effectuer cette synthèse en fixant directement l'oxychlorure de carbone sur certains hydrocarbures non saturés.

$$\underset{\text{Amylène.}}{C^5H^{10}} + \underset{\text{Oxychlorure de carbone.}}{CO''Cl^2} = \underset{\text{Chlorure de leucyle.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^{10}O''\\Cl^2\end{matrix}\right\}}$$

Cette réaction est tout à fait différente de celle qui fournit les acides monoatomiques au moyen de l'oxychlorure de carbone. Cette dernière consiste en une double décomposition, tandis que celle que nous venons d'exposer est un phénomène d'addition directe.

Sixième procédé. Quand on abandonne pendant quelque temps à lui-même un mélange d'une aldéhyde, d'éau et d'acide cyanhydrique, il se forme le sel ammoniacal d'un acide diatomique et monobasique de la série supérieure d'un degré à celle dont fait partie l'aldéhyde employée. Une addition d'acide chlorhydrique favorise singulièrement ces réactions et quelquefois même est indispensable.

On peut dans ce mode de préparation substituer les acétones aux aldéhydes :

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^7H^6O} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Formobenzoïlate d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix}C^8H^6O''\\AzH^4\\H\end{matrix}\right\}O^2}$$

$$\underset{\text{Aldéhyde ordinaire.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Lactate d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\AzH^4\\H\end{matrix}\right\}C^2}$$

Septième procédé. Dans la série aromatique, on obtient des acides monobasiques et diatomiques en faisant passer un courant d'anhydride carbonique sec à travers un phénol légèrement chauffé, et dans lequel on fait dissoudre du sodium. Il se forme dans ce cas le sel sodique d'un acide qui diffère du phénol employé par CO^2 qu'il contient en plus.

$$C^6\left\{\begin{matrix}OH\\H^5\end{matrix}\right) + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + C^6\left\{\begin{matrix}ONa\\H^4\\Na\end{matrix}\right.$$

Phénol. Sodium. Hydrogène. Phénol sodé.

$$C^6\left\{\begin{matrix}ONa\\H^4\\Na\end{matrix}\right. + C\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. = C^6\left\{\begin{matrix}ONa\\H^4\\C\left\{\begin{matrix}O\\ONa\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Phénol sodé. Anhydride carbonique. Salicylate de sodium.

Huitième procédé. M. Franckland en faisant réagir les composés zincoalcooliques (zinc-éthyle, zinc-méthyle) sur l'oxalate d'éthyle a réussi à remplacer un atome d'oxygène dans le radical oxalyle, soit par deux éthyles, soit par deux méthyles, soit par un méthyle et un éthyle. Il a obtenu ainsi des dérivés zinco-éthyliques d'acides de la série $C^nH^{2n}O^3$. Ces composés soumis à l'action de l'eau, donnent de l'hydrate de zinc, et les éthers de ces acides d'où l'on peut retirer ces derniers par la saponification.

$$2\left(C\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\O\\\hline O\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\right) + 2\left(Zn''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.\right) = \begin{matrix}Zn''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\Big\}O^2$$

Oxalate diéthylique. Zinc-éthyle. Éthylate de zinc.

$$\left.\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\(C^2H^5)^2\\\hline O''\\O''\end{matrix}\right.\\C\left\{\begin{matrix}O''\\O''\\\hline (C^2H^5)^2\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}Zn''$$

Éther zinco-leucique.

$$\left.\begin{array}{l} \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l} \mathrm{O}\,\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5 \\ (\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)^2 \\ \hline \mathrm{O}'' \end{array}\right. \\ \mathrm{C} \\ \qquad \mathrm{O}'' \quad \cdot\ \cdot \\ \qquad \mathrm{O}'' \quad \cdot\ \cdot \end{array}\right\} \mathrm{Zn}''$$

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l} \mathrm{O}'' \\ (\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)^2 \\ \mathrm{O}\,\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5 \end{array}\right.$$

Éther zinco-leucique

$$+\ 2\left(\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right) = \left.\begin{matrix}\mathrm{Zn}''\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2 + 2\left(\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l} \mathrm{O}'\,{}^2\mathrm{H}^5 \\ (\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)^2 \\ \hline \mathrm{O} \\ \mathrm{O}\mathrm{H} \end{array}\right.\right)$$

Eau. Hydrate de zinc. Leucate d'éthyle (diéthoxalate) d'éthyle.

On peut remplacer dans ces opérations les composés zinco-alcooliques par un mélange de zinc et d'un éther iodhydrique.

Les acides obtenus par ces divers procédés sont-ils tous identiques ou sont-ils isomères? la question n'est point encore résolue d'une manière complète. Il est infiniment probable toutefois que les acides préparés par la méthode de M. Frankland diffèrent de ceux qui sont obtenus par les autres méthodes.

Quant à ces derniers, des cas d'isomérie paraissent aussi avoir été observés parmi eux. Sous le nom d'acide lactique, on connaît deux acides qui répondent à la formule $\mathrm{C}^3\mathrm{H}^6\mathrm{O}^3$: l'un existe tout formé dans la chair des animaux; on le nomme par cette raison, sarcolactique; l'autre se produit dans une fermentation particulière du sucre de lait. Récemment M. Wislicenus a reconnu que l'acide obtenu par l'action de la potasse sur la cyanhydrine du glycol est identique à l'acide sarcolactique, tandis que celui que l'on obtient à l'aide de l'aldéhyde est identique à l'acide lactique de fermentation.

Nota. On peut se rendre compte de cette isomérie en admettant que l'acide sarcolactique répond à la formule :

$$\begin{array}{l} \mathrm{C}'\left\{\begin{array}{l} \mathrm{O}\mathrm{H} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \end{array}\right. \\ | \\ \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l} \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{O}'' \end{array}\right. \\ | \\ \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l} \mathrm{O}\mathrm{H} \end{array}\right. \end{array}$$

, et l'acide lactique ordinaire à la formule :

$$\begin{array}{l} \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l} \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \end{array}\right. \\ | \\ \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l} \mathrm{O}\mathrm{H} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{O}'' \end{array}\right. \\ | \\ \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l} \mathrm{O}\mathrm{H} \end{array}\right. \end{array}$$

Il n'est donc pas indifférent de choisir tel ou tel procédé de prépa-

ration; seulement, jusqu'à ce jour, on ne sait pas exactement quelles sont les méthodes qui fournissent les mêmes acides, et quelles sont celles qui fournissent des acides différents. Ce sujet réclame de nouvelles études.

Propriétés. — 1° Bien que diatomiques, les acides de ce groupe ne sont que monobasiques. Un seul de leurs deux atomes d'hydrogène typique a des fonctions basiques bien prononcées; le second est de l'hydrogène alcoolique dans la série grasse, de l'hydrogène phénique (voir Phénols) ou alcoolique dans la série aromatique. Ces acides peuvent donc être envisagés dans la première de ces séries comme moitié acides, moitié alcools. Dans la seconde, on doit les considérer tantôt comme moitié acides, moitié phénols, tantôt comme moitié acides, moitié alcools. C'est ainsi que l'acide crésotique $C^8H^8O^3$ renferme un hydrogène acide et un hydrogène phénique, tandis que son isomère l'acide formobenzoïlique renferme un hydrogène acide et un hydrogène alcoolique. Quoi qu'il en soit, et bien qu'un de leurs hydrogènes typiques ne soit pas remplaçable par les métaux positifs, sous l'influence des bases puissantes, telles que l'hydrate de potassium et de sodium, on paraît pouvoir y substituer certains éléments négatifs comme l'étain et le cuivre.

2° Traités par le perchlorure de phosphore, ces acides et leurs sels produisent un dichlorure de leur radical.

$$\underset{\text{Lactate de chaux.}}{\left.\begin{matrix}(C^3H^4O'')^2\\ Ca''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{4PCl^5}$$

$$= \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{4PCl^5O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{\left.\begin{matrix}Ca''\\Cl^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure de lactyle.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\Cl^2\end{matrix}\right\}\right)}$$

Nota. — Cette réaction n'est cependant pas absolument générale. J'ai constaté que sous l'influence du perchlorure de phosphore, l'acide thymotique perd seulement les éléments de l'eau en donnant naissance à un anhydride très-stable.

$$\underset{\text{Acide thymotique.}}{C^{11}H^{14}O^3} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PCl^5O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Thymotide.}}{C^{11}H^{12}O^2}$$

Gerhard avait également observé jadis qu'il se produit de l'acide chlorhydrique et un anhydride de l'acide salicylique, lorsqu'on sou-

met ce dernier acide, non à l'action du perchlorure, mais à l'action de l'oxychlorure de phosphore.

$$3C^7H^6O^3 + PCl^3O = PH^3O^4 + 3\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + 3C^7H^4O^2$$

Acide salicylique. — Oxychlorure de phosphore. — Acide phosphorique. — Acide chlorhydrique. — Salicylide.

Enfin, nous avons vu que les éthers des acides diatomiques et monobasiques préparés par le procédé de M. Frankland perdent H^2O sous l'influence du protochlorure de phosphore, et se convertissent dans les éthers d'acides d'une autre série.

$$3C^6H^{11}(C^2H^5)O^3 + PCl^3 = PH^3O^3 + 3HCl + C^6H^9(C^2H^5)O^2$$

Leucate d'éthyle. — Protochlorure de phosphore. — Acide phosphoreux. — Acide chlorhydrique. — Éthyl-crotonate éthylique.

3° Ces chlorures, mis en contact avec l'eau, se transforment en acide chlorhydrique et en un acide monoatomique chloré de la même série.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C^3H^3ClO^2$$

Chlorure de lactyle. — Eau. — Acide chlorhydrique. — Acide chloro-propionique.

L'acide monochloré obtenu de cette manière peut subir la substitution inverse, sous l'influence de l'hydrogène naissant. L'on passe ainsi d'un acide à trois atomes d'oxygène à un autre acide qui ne renferme que deux atomes de ce métalloïde.

La réaction que nous venons d'exposer pouvait être prévue aisément : les chlorures des radicaux alcooliques résistent à l'action de l'eau; ceux des radicaux acides sont complétement décomposés par ce liquide. Les acides diatomiques et monobasiques participant à la fois des propriétés des alcools et des propriétés des acides, leurs chlorures doivent être partiellement décomposables par l'eau.

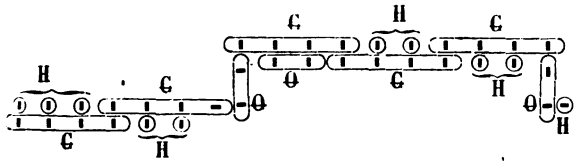
4° Traités par l'alcool, ces chlorures donnent de l'acide chlorhydrique et le résidu de l'alcool C^2H^5O, équivalent de HO, et, par suite, de Cl, se substitue à un atome de chlore.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\Cl\end{matrix}\right\}Cl + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\OC^2H^5\end{matrix}\right\}Cl + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

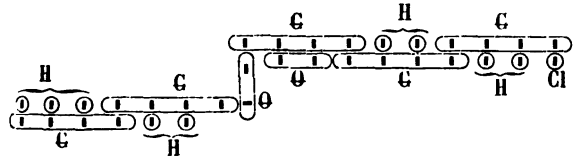
Chlorure de lactyle. — Alcool. — Éther chlorolactique. — Acide chlorhydrique.

Le corps qui se produit ainsi, selon que l'on envisage ses relations avec l'acide dont il dérive, ou avec l'acide monoatomique de la

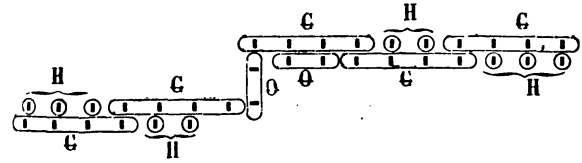
même série que lui, peut être nommé éthyl-chlorhydrine lactique ou éther chloropropionique. En effet, il dérive du lactate d'éthyle par la substitution de Cl à ΘH, et du propionate d'éthyle par la substitution de Cl à H.



Lactate d'éthyle.



Éthyl-chlorhydrine lactique ou chloropropionate d'éthyle.



Propionate d'éthyle.

5° Sous l'influence de la potasse, ces éthyl-chlorhydrines se transforment en un sel potassique de l'acide primitif, avec formation de chlorure de potassium et régénération d'alcool.

$$\underset{\text{Éther chlorolactique.}}{C^3H^4\Theta''\left\{\begin{matrix}Cl\\ \Theta C^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)} = \underset{\text{Lactate de potasse.}}{C^3H^4\Theta''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta K\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Chlorure de potassium}}{\left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta}$$

6° Si l'on fait réagir de l'éthylate de soude sur ces éthyl-chlorhy-

drines, on substitue le résidu C^2H^5O au chlore, et l'on obtient un éther diéthylique de l'acide primitif.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\ OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Na\\ Cl\end{matrix}\right\} + C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\ OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

Acide chlorolactique. — Ethylate de soude. — Chlorure de sodium. — Lactate diéthylique.

7° Les éthers diéthyliques de ces acides, traités par la potasse, donnent de l'alcool et le sel alcalin d'un éther acide, qu'un excès d'alcali ne saponifie pas, et que l'on peut facilement séparer de son sel.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\ OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\ OK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O$$

Lactate diéthylique. — Potasse. — Éthyl-lactate de potasse. — Alcool.

On conçoit aisément que la seconde molécule d'éthyle ne puisse pas être éliminée à l'aide de la potasse, puisque les acides dont nous nous occupons ne sont point susceptibles de former des sels dipotassiques.

8° En faisant réagir directement les acides de ce groupe sur l'alcool, ou en distillant un de leurs sels avec un sulfovinate alcalin, on obtient un éther monoéthylique neutre isomérique avec l'éther monoéthylique acide dont nous venons de décrire le mode de formation.

$$SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\ OK\end{matrix}\right. + C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\ OK\end{matrix}\right. = SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OK\\ OK\end{matrix}\right. + C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\ OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

Ethyl-sulfate potassique. — Lactate potassique. — Sulfate neutre de potasse. — Lactate monoéthylique.

On doit admettre que, dans ceux de ces éthers qui sont doués de propriétés acides, l'éthyle est substitué à l'hydrogène alcoolique, tandis que, dans ceux qui sont neutres, l'éthyle est substitué à l'hydrogène positif. On s'en convaincra à l'inspection de la dernière équation, où l'on voit manifestement l'éthyle se substituer au potassium.

9° Les éthers neutres monoéthyliques, soumis à l'action du potassium métallique, dégagent de l'hydrogène et donnent naissance à des dérivés potassés isomériques avec les sels potassiques des éthers acides.

$$2\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\ OC^2H^5\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}K\\ K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} + 2\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OK\\ OC^2H^5\end{matrix}\right.\right)$$

Lactate monoéthylique. — Potassium. — Hydrogène. — Lactate monoéthylique potasse.

Le lactate monoéthylique potassé est isomérique avec l'éthyl-lactate de potasse $C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right.$.

Les dérivés potassés des éthers monoéthyliques neutres, traités par l'iodure d'éthyle donnent de l'iodure potassique et des éthers diéthyliques. Un résultat analogue s'obtient en soumettant les sels d'argent des éthers acides à l'action de l'iodure d'éthyle.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OK\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\} + C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

Lactate monoéthylique potassé. — Iodure d'éthyle. — Iodure de potassium. — Lactate diéthylique.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OAg\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\} + C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

Éthyl-lactate d'argent. — Iodure d'éthyle. — Iodure d'argent. — Lactate diéthylique.

10° Soumis à l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque, les éthers diéthyliques donnent de l'alcool et des éthers d'acides amidés.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + AzH^3 = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\.\end{matrix}\right.\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Lactate diéthylique. — Ammoniaque. — Alcool. — Lactamate d'éthyle (lactaméthane).

Ces nouveaux corps, sous l'influence des alcalis, se transforment en ammoniaque et en sels des éthers monoéthyliques acides.

$$\left.\begin{matrix}\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\.\end{matrix}\right.\right)'\\H^2\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right. + AzH^3$$

Lactaméthane. — Potasse. — Éthyl-lactate de potasse. — Ammoniaque.

11° En faisant agir le butyrate de potasse sur les acides chlorés obtenus par l'action de l'eau sur les bichlorures des radicaux des acides diatomiques et monobasiques, on obtient des corps qui dérivent de ces acides par la substitution du butyryle à l'hydrogène. Ces corps sont instables; mais si l'on substitue les éthyl-chlorhydrines de ces acides à leurs chlorhydrines, on donne naissance à des éthers butyro-éthyliques stables, que les alcalis dédoublent en alcool, butyrate et sel alcalin de l'acide diatomique qui entre dans leur composition.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\K\end{matrix}\right\}O = C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^4H^7O\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Éthyl-chlorhydrine lactique. — Butyrate de potasse. — Lactobutyrate d'éthyle. — Chlorure de potassium.

12° Soumis à l'influence de la chaleur, les acides diatomiques et monobasiques perdent une molécule d'eau et fournissent un anhydride.

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Lactide (anhydride lactique).}}{C^3H^4O''O}.$$

Lorsque la chaleur est ménagée, l'élimination de l'eau se fait aux dépens de deux molécules d'acide, et l'on obtient un acide condensé.

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{2\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right)} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide dilactique (jadis appelé acide lactique anhydre).}}{\begin{matrix}C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\O''\end{matrix}\right.\\C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}O''\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}}$$

13° Les anhydrides, traités par le gaz ammoniac, fournissent des amides que la potasse décompose avec dégagement d'ammoniaque et production d'un sel potassique.

$$\underset{\text{Anhydride lactique.}}{C^3H^4O''O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Lactamide.}}{\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\.\\H^2\end{matrix}\right.\right)'\Big\}Az}$$

$$\underset{\text{Lactamide.}}{\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\.\\H^2\end{matrix}\right.\right)'\Big\}Az} + \underset{\text{Potasse.}}{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Lactate de potasse.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

Tous les efforts qui ont été tentés pour obtenir des amides dérivées de deux molécules d'ammoniaque ont échoué jusqu'ici, bien que la diatomicité de ces acides rende l'existence de tels corps fort probable.

14° L'éthylamine réagit aussi sur ces anhydrides. Les amides qui se forment sont isomères avec les éthers amidés produits au moyen des éthers diéthyliques et de l'ammoniaque. En effet, pendant que ces derniers donnent un éther acide et de l'ammoniaque, sous l'influence des alcalis; celles-là donnent, dans ce cas, un dégagement d'éthylamine, et l'acide se régénère.

$$\underset{\text{Lactaméthane.}}{\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\.\\H^2\end{matrix}\right.\right)'\Big\}Az} + \underset{\text{Potasse.}}{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Éthyl-lactate de potasse.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniaque}}{AzH^3}$$

$$\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\ \cdot\\ C^2H^5\\ H\end{matrix}\right.\right)'\Bigg\}Az + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\ OK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$$

Lactéthylamide. Potasse. Lactate de potasse. Éthylamine.

Nous avons vu que, lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur les acides monoatomiques monochlorés ou monobromés, on obtient une amide de l'acide diatomique et monobasique de la même série. Cette amide est acide et isomérique avec celle qui se produit dans l'action de l'ammoniaque sur les anhydrides de ces derniers acides, celle-ci étant neutre.

Pour s'expliquer l'isomérie de ces deux amides on doit considérer que les monamides des acides dont nous nous occupons représentent une molécule d'ammoniaque dans laquelle H est remplacé par un résidu monoatomique, dérivé de ces acides par élimination de OH; dès lors, si le groupe OH éliminé renferme l'hydrogène alcoolique, celui qui entre dans la molécule d'ammoniaque comme partie intégrante du résidu contient encore l'hydrogène positif, et l'on a une amide acide. Dans le cas contraire, l'amide renferme l'hydrogène alcoolique et est neutre. En surmontant les deux atomes d'hydrogène des signes + et — pour indiquer lequel est positif et lequel est négatif on peut obtenir des formules qui donnent une idée nette de cette isomérie.

$$C^2H^2O''\left\{\begin{matrix}OH-\\ OH+\end{matrix}\right. - OH^- = \left(C^2H^2O''\left\{\begin{matrix}\cdot\\ OH+\end{matrix}\right.\right)'$$

Acide glycolique. Résidu monoatomique.

ce résidu monoatomique substitué à H dans l'ammoniaque $\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$ donne l'amide $\left(C^2H^2O''\left\{\begin{matrix}\cdot\\ OH+\end{matrix}\right.\right)'\Bigg\}Az$ laquelle renferme encore un hydrogène positif et par conséquent joue le rôle d'acide. Cette amide n'est autre que le glycocolle.

Au contraire, retranche-t-on de l'acide glycolique le groupe OH+ il reste le résidu $\left(C^2H^2O''\left\{\begin{matrix}\cdot\\ OH-\end{matrix}\right.\right)'$ lequel substitué à l'hydrogène de l'ammoniaque fournit une amide qui ne renferme plus d'hydrogène positif, et qui, par conséquent, est neutre.

15° Lorsqu'on traite les acides de ce groupe par l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique il se forme de l'eau; le groupe HO qui renferme l'hydrogène alcoolique est éliminé et le chlore ou le

brome s'introduisent dans la molécule ; il se forme dans ce cas un dérivé chloré ou bromé de l'acide monoatomique de la même série.

$$\underset{\text{Acide lactique..}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH-\\OH+\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H-\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide chloro-propionique.}}{C^3H^4ClO,H^+O}$$

16° L'acide iodhydrique ne produit pas de dérivé iodé, mais ramène directement l'acide diatomique à un degré d'oxydation inférieur, le transformant ainsi en un acide monoatomique. M. Kékulé interprète ce résultat de la manière suivante :

Suivant lui la réaction se passe d'abord comme avec les acides chlorhydrique ou bromhydrique, seulement l'acide iodhydrique réagit ensuite sur les acides iodés produits au début, de l'iode se sépare et il reste un acide monoatomique non iodé.

PREMIÈRE PHASE

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide iodhydrique}}{\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide iodo-propionique.}}{C^3H^4IO,OH} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

DEUXIÈME PHASE

$$\underset{\text{Acide iodo-propionique.}}{C^3H^4IO,OH} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Iode.}}{\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide propionique.}}{C^3H^5O,OH}$$

M. Kékulé a démontré, en effet, comme on se le rappelle, que les dérivés iodés subissent tous, sous l'influence de l'acide iodhydrique, une double décomposition analogue à la précédente.

Les acides aromatiques, diatomiques et monobasiques qui renferment un hydrogène phénique ne sont pas réduits par l'acide iodhydrique, ceux qui renferment un hydrogène alcoolique sont réduits comme dans la série grasse.

Acides condensés dérivés des acides diatomiques et monobasiques. — De même que les alcools diatomiques peuvent former des composés condensés dont la composition représente n molécules d'alcool réunies en une avec élimination de $n-1$ molécules d'eau ; de même les acides polyatomiques peuvent donner naissance à des acides plus condensés dans lesquels le radical polyatomique de l'acide se trouve accumulé, l'oxygène servant de lien entre ces divers radicaux.

On obtient un éther monoéthylique du premier acide condensé en traitant le sel de potasse de l'acide ordinaire par l'éthyl-chlorhydrine du même corps.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\ \ominus C^2H^5\end{matrix}\right. + C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}\ominus H\\ \ominus K\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}\ominus H\\ \ominus''\\ \ominus C^2H^5\end{matrix}\right.\\ C^3H^4O''\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Éthyl-chlorhydrine lactique. — Lactate de potasse. — Dilactate monoéthylique. — Chlorure de potassium.

Il est infiniment probable que si, dans cette opération, on substituait le sel de potasse de l'éther éthylique à celui de l'acide ordinaire, on obtiendrait l'éther diéthylique du premier acide condensé.

On peut également donner naissance au sel de chaux d'un acide condensé du premier degré en soumettant à l'action de la chaleur le sel de chaux de l'acide ordinaire.

$$\left.\begin{matrix}\left[C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}\ominus H\\ \ominus\end{matrix}\right.\right]'\\ \left[C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}\ominus\\ \ominus H\end{matrix}\right.\right]'\end{matrix}\right\}Ca'' = H^2O + \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}\ominus\leftarrow\\ \ominus''\\ \ominus Ca\leftarrow\end{matrix}\right.\\ C^3H^4O''\end{matrix}\right\}(*)$$

Lactate de chaux. — Eau. — Dilactate calcique.

L'acide condensé, d'où dérivent ces divers produits, n'a pu, jusqu'à ce jour, être obtenu à l'état de liberté. Cependant l'action modérée de la chaleur sur l'acide lactique donne, suivant M. Pelouze, un corps que ce chimiste a appelé acide lactique anhydre et qui, dans les idées actuelles, ne serait autre que l'acide dilactique $\begin{matrix}C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}\ominus H\\ \ominus''\\ \ominus H\end{matrix}\right.\\ C^3H^4O''\end{matrix}$.

On connaît des corps qui renferment trois radicaux acides et constituent un second degré de condensation. De tels corps se forment en même temps que les produits condensés du premier degré dans l'action d'une éthyl-chlorhydrine sur un sel de potasse. Ainsi, dans l'exemple cité, outre le dilactate monoéthylique, il se forme du trilactate diéthylique $\begin{matrix}C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}\ominus C^2H^5\\ \ominus''\\ \ominus''\\ \ominus C^2H^5\end{matrix}\right.\\ C^3H^4O''\\ C^3H^4O''\end{matrix}$.

On conçoit très-bien la formation de ce corps par la réaction d'une seconde molécule d'éthyl-chlorhydrine sur le premier produit de condensation.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}\ominus H\\ \ominus''\\ \ominus C^2H^5\end{matrix}\right.\\ C^3H^4O''\end{matrix}\right\} + C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\ \ominus C^2H^5\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Dilactate monoéthylique. — Éthyl-chlorhydrine lactique. — Acide chlorhydrique.

$$+ \begin{matrix} C^2H^4O'' \\ C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ O'' \\ O'' \\ OC^2H^5 \end{matrix} \right\}$$

Trilactate diéthylique.

On peut encore préparer les mêmes corps en faisant agir l'anhydride d'un acide de ce groupe sur l'éther diéthylique du même acide.

$$\underset{\text{Anhydride lactique.}}{2C^3H^4O''O} + \underset{\text{Lactate diéthylique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.} = \underset{\text{Trilactate diéthylique.}}{\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ O'' \\ O'' \\ OC^2H^5 \end{matrix} \right\}}$$

Enfin, par l'action de l'éthyl-chlorhydrine d'un acide sur un sel de potasse d'un autre acide, on peut obtenir des acides condensés mixtes qui renferment les radicaux non-seulement de deux acides distincts, mais encore de deux acides appartenant à deux groupes différents.

$$\underset{\text{Éthyl-chlorhydrine lactique.}}{2\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix} Cl \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Succinate de potasse.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}\right.} = \underset{\text{Lactosuccinate diéthylique.}}{\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^4H^4O^{2''} \\ C^3H^4O'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ O'' \\ O'' \\ OC^2H^5 \end{matrix} \right\}} + \underset{\text{Chlorure de potassium}}{2\left(\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\})}$$

On voit que les réactions qui donnent naissance à ces produits condensés sont les mêmes que celles qui donnent naissance aux dérivés de condensation des glycols.

Ainsi, pendant que les alcools di et triéthyléniques s'obtiennent par la réaction de l'oxyde d'éthylène ou de la bromhydrine sur le glycol, le dilactate éthylique et le trilactate diéthylique s'obtiennent par la réaction de l'éther lactique sur la lactide, ou du lactate de potasse sur l'éthyl-chlorhydrine lactique.

$$1^\circ \quad \underset{\text{Glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{2C^2H^4O} = \underset{\text{Glycol triéthylénique.}}{\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ O'' \\ O'' \\ OH \end{matrix} \right\}}$$

$$\underset{\text{Éther lactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Lactide.}}{2C^3H^4O^2} = \underset{\text{Trilactate diéthylique.}}{\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ O'' \\ O'' \\ OC^2H^5 \end{matrix} \right\}}$$

$$2^{\circ}\quad C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right. + C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Cl\\ \Theta H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\\ \Theta H\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Glycol. Chlorhydrine. Glycol diéthylénique. Acide chlorhydrique.

$$C^3H^4\Theta''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta K\end{matrix}\right. + C^3H^4\Theta''\left\{\begin{matrix}Cl\\ \Theta C^2H^5\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C^3H^4\Theta''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\\ \Theta C^2H^5\end{matrix}\right.\\ C^3H^4\Theta''\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\ H\end{matrix}\right\}$$

Lactate potassique. Éther chlorolactique. Dilactate monoéthylique. Acide chlorhydrique.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\\ \Theta H\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\end{matrix}\right\} + C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Cl\\ \Theta H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\\ \Theta''\\ \Theta H\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Glycol diéthylénique. Chlorhydrine du glycol. Glycol triéthylénique. Acide chlorhydrique.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4\Theta''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\\ \Theta C^2H^5\end{matrix}\right.\\ C^3H^4\Theta''\end{matrix}\right\} + C^3H^4\Theta''\left\{\begin{matrix}Cl\\ \Theta C^2H^5\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C^3H^4\Theta''\left\{\begin{matrix}\Theta C^2H^5\\ \Theta''\\ \Theta''\\ \Theta C^2H^5\end{matrix}\right.\\ C^3H^4\Theta''\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Dilactate monoéthylique. Éthyl-chlorhydrine lactique. Trilactate diéthylique. Acide chlorhydrique

M. Wurtz a obtenu un acide diglycolique $\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\\ \Theta H\end{matrix}\right.\\ C^2H^2\Theta''\end{matrix}\right\}$ en oxydant le glycol diéthylénique $\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\\ \Theta H\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\end{matrix}\right\}$. Cet acide est-il bien l'homologue de l'acide dilactique dont on connaît les éthers éthyliques? Cette question n'est pas résolue. La stabilité relativement grande de l'acide préparé à l'aide du glycol diéthylénique et l'instabilité de l'acide dilactique, lequel ne peut pas être isolé de ses combinaisons, porteraient à douter de l'homologie de ces corps. Il se pourrait que l'acide désigné par M. Wurtz sous le nom d'acide di-glycolique fût l'acide oxalo-éthylénique et eût pour formule non $\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta''\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\\ \Theta H\end{matrix}\right.\\ C^2H^2\Theta''\end{matrix}\right\}$ mais $\left.\begin{matrix}C^2\Theta^{2''}\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta''\\ \Theta H\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\end{matrix}\right\}$. Si l'on songe que, dans l'oxydation du glycol triéthylénique, on ne parvient pas à introduire plus de deux atomes d'oxygène par substitution, bien que, cet acide renferme trois molécules d'éthylène sur lesquelles la substitution pourrait porter, on sera tenté d'admettre la seconde hypothèse, d'autant que celle-ci rend compte de la différence de propriétés qui existe entre l'acide appelé jusqu'ici diglycolique et l'acide dilac-

tique. Du reste, on ne pourra élucider tout à fait cette question qu'en oxydant le glycol dipropylénique et voyant si l'acide que l'on obtiendra donne des dérivés identiques ou isomères avec ceux que l'on obtient directement au moyen de l'acide lactique.

Le premier terme de la série des acides qui répondent à la formule générale $C^nH^{2n}O^3$ serait l'acide carbonique CH^2O^3, qui présenterait vis-à-vis du glycol méthylénique inconnu les mêmes relations que l'acide glycolique vis-à-vis du glycol ordinaire.

L'acide carbonique n'existe pas; on n'en connaît que l'anhydride, mais comme cet anhydride donne avec les bases alcalines des sels à deux atomes de métal, il est évident que l'acide carbonique, s'il existait serait bibasique, en même temps que diatomique, tandis que ses homologues ne sont que monobasiques. En nous occupant de la basicité et de l'atomicité en général, nous nous efforcerons d'expliquer cette anomalie.

Acides connus de ce groupe. — On connaît : 1° *Dans la série* $C^nH^{2n}O^3$:

L'acide glycolique $C^2H^4O^3$, correspondant au glycol $C^2H^6O^2$.

L'acide lactique $C^3H^6O^3$, correspondant au propylglycol $C^3H^8O^2$.

L'acide oxybutyrique $C^4H^8O^3$, et son isomère l'acide diméthoxalique, correspondant le premier au butylglycol $C^4H^{10}O^2$, le second à un isomère inconnu de ce corps.

L'acide éthométhoxalique, $C^5H^{10}O^3$, isomère de l'acide oxyvalérique, lequel dérive de l'amylglycol $C^5H^{12}O^2$; le glycol qui correspond à l'acide diméthoxalique est inconnu, il aurait aussi pour formule $C^5H^{12}O^2$.

L'acide leucique et son isomère l'acide diéthoxalique, $C^6H^{12}O^3$, dérivant : le premier de l'hexylglycol $C^6H^{14}O^2$, et le second d'un isomère inconnu de cet alcool.

A l'acide lactique correspond un isomère, l'acide sarcolactique et peut-être d'autres encore. Quant à l'acide oxybutyrique, il a reçu en outre, selon la manière dont il a été préparé, les noms d'acide butylactique et d'acide acétonique. Ces divers noms s'appliquent-ils à un seul et même acide ou à des acides isomères? la question n'est pas encore résolue.

2° *Dans la série* $C^nH^{2n-2}O^3$:

L'acide pyruvique $C^3H^4O^3$, correspondant à un glycol $C^3H^6O^{2*}$.

L'acide roccellique $C^{12}H^{22}O^3$, correspondant à un glycol $C^{12}H^{24}O^{2*}$

L'acide ricinoléique $C^{18}H^{34}O^3$, correspondant à un glycol $C^{18}H^{36}O^{2*}$.

3° *Dans la série* $C^nH^{2n-4}O^3$:

L'acide gaïacique $C^6H^8O^3$, correspondant à un glycol $C^6H^{10}O^{2*}$.

4° *Dans la série* $C^nH^{2n-6}O^3$:

Aucun acide connu jusqu'à ce jour.

5° *Dans la série* $C^nH^{2n-8}O^3$:

L'acide salicylique, l'acide oxybenzoïque et l'acide para-oxybenzoïque $C^7H^6O^3$, qui correspondent, le premier à la saligénine, $C^7H^8O^2$, et les deux autres à deux isomères inconnus de ce corps.

L'acide formobenzoïlique, l'acide crésotique et l'acide anisique $C^8H^8O^3$, qui correspondent : le premier à un tollyl-glycol inconnu, le second à un homologue également inconnu de la saligénine, et le troisième à l'alcool anisique $C^8H^{10}O^2$.

Un acide obtenu par l'action de la potasse sur la cyanhydrine de l'alcool anisique, $C^9H^{10}O^3$, correspondant à un xylényl-glycol inconnu $C^9H^{12}O^{2*}$.

L'acide phlorétique $C^{10}H^{12}O^3$, correspondant à un homologue de la saligénine $C^{10}H^{14}O^{2*}$.

L'acide thymotique $C^{11}H^{14}O^3$, correspondant à la thymosaligénine $C^{11}H^{16}O^{2*}$.

L'acide anisique est l'acide méthyl-paroxybenzoïque; dans un grand nombre de circonstances, en effet, le groupe méthyle se détache de cet acide qui ne renferme qu'un seul oxhydryle OH, et que M. Ladenburg a obtenu synthétiquement en substituant CH^3 à H dans l'acide paraoxybenzoïque. Quant à l'acide $C^9H^{10}O^3$, qui a été obtenu par l'action des alcalis sur un éther cyanhydrique, il doit être non-seulement isomère du véritable homologue des acides oxybenzoïques et de l'acide formo-benzoïlique, mais encore de l'homologue de l'acide anisique lui-même.

6° *Dans la série* $C^nH^{2n-10}O^3$:

L'acide coumarique $C^9H^8O^3$, correspondant au cinnamyl-glycol $C^9H^{10}O^{2*}$.

7° *Dans la série* $C^nH^{2n-12}O^3$:

Aucun acide jusqu'à ce jour.

8° *Dans la série* $C^nH^{2n-14}O^3$:

Aucun acide jusqu'à ce jour.

9° *Dans la série* $C^nH^{2n-16}O^3$:

L'acide benzilique $C^{14}H^{12}O^3$, correspondant au glycol $C^{14}H^{14}O^2$, lequel, ainsi que le fait judicieusement remarquer M. Grimaux, serait à l'aldéhyde benzoïque ce que la pinakone est à l'acétone. Ce glycol pourrait être l'hydrobenzoïne.

$$\underset{\text{Acétone.}}{2C^3H^6O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Pinakone.}}{C^6H^{14}O^2}$$

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2C^7H^6O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Glycol benzilique.}}{C^{14}H^{14}O^2}$$

ÉTUDE DES PLUS IMPORTANTS DE CES ACIDES.

Acide lactique $C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH-\\OH+\end{matrix}\right.$. — L'acide lactique peut être obtenu par une foule de procédés différents, et a été trouvé tout formé dans la chair des animaux. Toutefois, l'acide qui imprègne les muscles n'est point identique, mais simplement isomère avec celui qui se produit par voie de fermentation, et qui est le mieux connu.

Préparation. — 1° L'acide lactique prend naissance dans une fermentation particulière des diverses espèces de sucre, de l'amidon et des substances analogues. C'est même ainsi qu'on le prépare ordinairement. A cet effet, on mélange de l'eau, du sucre de canne, du lait caillé et écrémé, de l'acide tartrique et du fromage pourri dans les proportions que nous avons indiquées à propos de l'acide butyrique, et l'on abandonne ce mélange à lui-même à la température de 30° à 35° en le remuant plusieurs fois par jour. Au bout de dix jours environ, on le trouve pris en une bouillie épaisse de lactate de chaux. On y ajoute alors dix kilogrammes d'eau bouillante et 15 grammes de chaux caustique; on fait bouillir pendant une demi-heure, et l'on passe par une toile.

Le liquide évaporé presque jusqu'à siccité, et abandonné à lui-même pendant quatre ou cinq jours, laisse déposer du lactate de chaux cristallin. On exprime ce sel, on le délaye dans un dixième de son poids d'eau chaude, on l'exprime de nouveau, et l'on répète encore deux ou trois fois cette opération.

Lorsque le lactate calcique est suffisamment sec, on le dissout dans deux fois son poids d'eau bouillante, et l'on ajoute à cette solution 210 grammes d'acide sulfurique par kilogramme de sel de chaux. Cet acide doit être étendu de son poids d'eau. Il se forme un abondant

précipité de sulfate calcique que l'on sépare en filtrant la liqueur encore chaude sur une toile.

Le liquide filtré est ensuite additionné de 289 grammes de carbonate de zinc par 210 grammes d'acide sulfurique employé, on le fait bouillir pendant un quart d'heure, et on le filtre bouillant; le lactate de zinc se dépose en cristaux par le refroidissement de la liqueur, et il suffit de le laver à l'eau froide pour le débarrasser de la petite quantité de sulfate dont il est souillé. L'ébullition de l'acide lactique avec le carbonate de zinc ne doit pas se prolonger au delà d'un quart d'heure, parce que, si elle se prolongeait plus, il se formerait un sous-sel peu soluble, ce qui ferait perdre une bonne portion du produit.

Le lactate de zinc pur dissous dans sept fois et demie son poids d'eau bouillante, est traité par un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de sulfure de zinc, même après le refroidissement de la liqueur. On filtre, on porte à l'ébullition la liqueur filtrée pour chasser l'hydrogène sulfuré qu'elle renferme, et on l'évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse.

Il importe, lorsqu'on prépare l'acide lactique en faisant fermenter le sucre, d'arrêter la fermentation après que la masse est devenue épaisse, sans quoi l'acide lactique se convertirait en acide butyrique.

2° L'acide lactique prend naissance lorsqu'on soumet une solution aqueuse d'alanine à l'action d'un courant d'acide azoteux.

$$\left(\begin{matrix} C^5H^4O'' \\ H \end{matrix}\Big\}\,\Theta\right)'\Big\}\,H^2\Big\}\,Az \;+\; \begin{matrix} Az\Theta \\ H \end{matrix}\Big\}\,\Theta \;=\; \begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix}\Big\}$$

Alanine — Acide azoteux. — Azote.

$$+\; \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}\,\Theta \;+\; C^5H^4O''\Big\}\begin{matrix} \Theta H \\ \Theta H \end{matrix}$$

Eau. — Acide lactique.

3° L'acide lactique se produit encore lorsqu'on chauffe l'acide chloropropionique avec de l'oxyde d'argent humide.

$$2\left(\begin{matrix} C^5H^4Cl\Theta \\ H \end{matrix}\Big\}\,\Theta\right) \;+\; \begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\Big\}\,\Theta \;+\; \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}\,\Theta \;=\; 2\left(\begin{matrix} Ag \\ Cl \end{matrix}\Big\}\right.$$

Acide chloropropionique. — Oxyde d'argent. — Eau. — Chlorure d'argent.

$$+\; 2\left(C^5H^4O''\Big\}\begin{matrix} \Theta H \\ \Theta H \end{matrix}\right)$$

Acide lactique.

4° M. Wurtz a réussi à préparer l'acide lactique par l'oxydation du propyl-glycol.

$$\underset{\text{Propyl-glycol.}}{C^3H^6{}''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

5° M. Wislicenus a obtenu l'acide lactique en chauffant la cyanhydrine du glycol avec une solution alcoolique de potasse. Cette cyanhydrine avait été préparée par la réaction du cyanure de potassium en solution alcoolique sur la chlorhydrine.

$$\underset{\text{Cyanhydrine de l'éthyl-glycol.}}{C^2H^4{}''\left\{\begin{matrix}OH\\CAz\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Lactate de potassium.}}{C^2H^4{}''\left\{\begin{matrix}OH\\C\left\{\begin{matrix}O''\\OK\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.}$$

Ce procédé donne, non l'acide lactique de fermentation, mais bien l'acide sarko-lactique.

6° M. Lippemann a préparé synthétiquement le chlorure de lactyle $C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ en faisant agir l'oxychlorure de carbone sur l'éthylène.

$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} + \underset{\text{Oxychlorure de carbone.}}{CO''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Chlorure de lactyle.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Propriétés. — L'acide lactique constitue un liquide incolore d'une consistance sirupeuse, dont la densité est de 1,215 à 20°,5; il est sans odeur, d'une saveur fort acide, et très-hygrométique. L'eau et l'alcool le dissolvent en toutes proportions, l'éther le dissout moins; un froid de — 24° ne le solidifie pas.

Deux gouttes d'acide lactique coagulent sur-le-champ 100 grammes de lait. Cet acide coagule aussi l'albumine.

L'acide lactique ne trouble pas les eaux de chaux, de baryte et de strontiane, il dégage de l'acide acétique lorsqu'on le fait bouillir avec les acétates, et dissout le phosphate de chaux des os.

Les acétates de zinc et de magnésium en solution aqueuse sont décomposés par l'acide lactique : du lactate de zinc ou de magnésium se déposent et de l'acide acétique devient libre ; par contre, le lactate de zinc est décomposé par l'acétate de potasse avec formation de lactate potassique et d'acétate d'argent.

La solution aqueuse du lactate de cuivre donne une liqueur bleue lorsqu'on y ajoute de l'hydrate de potassium ; l'hydrate de chaux

précipite à l'état d'hydrate tout le cuivre que la solution alcaline renferme.

Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, l'acide lactique donne un dégagement d'oxyde de carbone pur, et le mélange brunit.

Chauffé avec un mélange de bioxyde de manganèse, de sel marin et d'acide sulfurique, l'acide lactique donne du chloral et de l'aldéhyde; lorsque le dégagement de chlore est insuffisant, l'aldéhyde prédomine.

L'acide azotique bouillant transforme l'acide lactique en acide oxalique.

Lorsqu'on chauffe pendant quelques heures à 200° un mélange de 10 parties d'acide lactique sirupeux et de 14 parties d'acide benzoïque, de l'eau se dégage et il se forme un nouvel acide, l'acide benzolactique.

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^5O,OH} = \underset{\text{Acide benzolactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^7H^5O\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Pour séparer cet acide de l'excès d'acide benzoïque, on le dissout dans une quantité insuffisante de carbonate sodique qui, dans ces conditions, ne dissout que lui. On agite la liqueur avec de l'éther pour éliminer l'acide benzoïque libre que l'eau a pu dissoudre, et on y ajoute enfin de l'acide chlorhydrique. L'acide benzolactique se dépose en cristaux.

L'acide benzolactique est l'homologue de l'acide benzoglycolique qui se produit lorsqu'on traite l'acide hippurique par les vapeurs nitreuses.

Lorsqu'on soumet l'acide lactique sirupeux à la température de 140°, il distille d'abord de l'acide lactique très-dilué ; si l'on arrête l'opération quand toute distillation a cessé, le résidu se prend en cristaux par le refroidissement. Ces cristaux constituent la lactide ou anhydride lactique $C^3H^4O''O$.

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Lactide.}}{C^3H^4O''O}$$

Fortement chauffée, la lactide distille en se décomposant partiellement. Parmi ses produits de décomposition, on trouve de l'aldéhyde, de l'acide citraconique, de l'anhydride carbonique, et de l'oxyde de carbone.

$$\underset{\text{Lactide.}}{C^3H^4O''O} = \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O}$$

$$\underset{\text{Acide lactique}}{4\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right)} = \underset{\text{Acide citraconique.}}{C^5H^6O^4} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{3C^2H^4O} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2O}$$

Lorsqu'on prolonge moins l'action de la chaleur sur l'acide lactique, on obtient, au lieu de lactide, l'acide dilactique $C^6H^{10}O^5$.

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{2\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right)} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide dilactique.}}{\begin{matrix}C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\O''\end{matrix}\right.\\C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}O''\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}}$$

Bien que diatomique, l'acide lactique est monobasique. Il n'échange qu'un atome d'hydrogène contre les métaux. Aussi les lactates neutres ont-ils pour formule $C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OM''\end{matrix}\right.$.

Les lactates sont tous insolubles dans l'éther, facilement solubles dans l'eau bouillante et peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool. Les lactates alcalins font exception ils se dissolvent aisément dans l'eau froide.

L'isomérie de l'acide lactique de fermentation avec l'acide sarkolactique apparaît surtout dans leurs sels. C'est ainsi que le lactate de fer au minimum est cristallisable et retient trois molécules d'eau, tandis que le sarkolactate ferreux est incristallisable.

Nous ne parlerons pas ici des nombreuses réactions qui ont établi la nature diatomique et monobasique de l'acide lactique, ne voulant pas nous répéter. Nous avons traité cette question d'une manière complète, en nous occupant des acides diatomiques et monobasiques en général. En effet, c'est l'acide lactique, le plus complétement étudié de tous ces acides, que nous avons continuellement choisi comme exemple.

L'acide sarkolactique a été obtenu, avons-nous dit, par l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'éthylène $\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right.\\C\end{matrix}$ et par l'action de la potasse sur la cyanhydrine du glycol $\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}OH\\H^2\end{matrix}\right.\\C\left\{\begin{matrix}H^2\\CAz\end{matrix}\right.\end{matrix}$. L'acide lactique vrai, au contraire, se produit lorsqu'on fait réagir l'aldéhyde

sur l'acide cyanhydrique et l'eau. Il résulte de ces synthèses que la formule de constitution de l'acide sarkolactique est $\begin{matrix} C \\ | \\ C \\ | \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ H^2 \\ \overline{H^2} \\ \overline{O''} \\ OH \end{matrix}\right.$ et celle de l'acide lactique vrai $\begin{matrix} C \\ | \\ C \\ | \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ \overline{H} \\ OH \\ \overline{O''} \\ OH \end{matrix}\right.$. On a, en effet :

$$\underset{\text{Cyanhydrine du glycol.}}{\begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ H^2 \\ \overline{\left\{\begin{matrix} H^2 \\ CAz \end{matrix}\right.} \end{matrix}\right.} - \underset{\text{Azote.}}{Az} + O^2H = \underbrace{\begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ H^2 \\ \overline{\left\{\begin{matrix} H^2 \\ CO^2H \end{matrix}\right.} \end{matrix}\right.}_{\text{Acide sarkolactique.}} = \begin{matrix} C \\ | \\ C \\ | \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ H^2 \\ \overline{H^2} \\ \overline{\left\{\begin{matrix} O'' \\ OH \end{matrix}\right.} \end{matrix}\right.$$

et

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ \overline{O''} \\ H \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} = \underset{\text{Corps intermédiaire inconnu.}}{\begin{matrix} C \\ | \\ C \\ | \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ \overline{OH} \\ H \\ \overline{Az} \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} + \underset{\text{Acide lactique vrai.}}{\begin{matrix} C \\ | \\ C \\ | \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ \overline{OH} \\ H \\ \overline{O''} \\ OH \end{matrix}\right.}$$

ACIDES DIATOMIQUES ET BIBASIQUES.

Préparation. — *Premier procédé.* — On peut obtenir ces acides par l'oxydation des glycols correspondants.

$$\underset{\text{Glycol.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{2\left(\left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{\left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right)}$$

Toutefois, cette oxydation n'a bien réussi qu'avec le glycol ordinaire. Le propyl-glycol paraît, il est vrai, avoir donné de l'acide malonique $\left.\begin{matrix} C^3H^2O^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$; mais dans l'oxydation du butyl et de l'amyl-glycol, on n'a pu jusqu'ici obtenir aucun acide homologue des précédents. Peut-être y parviendra-t-on lorsqu'on opérera sur de plus

grandes quantités de matière. Dans tous les cas, ce qui s'oppose à cette réaction, c'est le peu de stabilité des molécules compliquées, qui se dissocient entièrement lorsqu'on cherche à les oxyder.

Deuxième procédé. — On fait bouillir les dicyanures des radicaux alcooliques diatomiques avec une solution alcoolique concentrée de potasse; il se dégage de l'ammoniaque, et il reste en dissolution le sel alcalin d'un acide qui correspond au glycol supérieur de deux termes à celui dont on a employé la dicyanhydrine.

Ainsi la dicyanhydrine du glycol $C^2H^6O^2$ donne l'acide succinique, $C^4H^6O^4$, correspondant au butyl-glycol, $C^4H^{10}O^2$, lequel constitue le deuxième homologue supérieur du glycol ordinaire.

La réaction qui donne lieu à la formation de ces acides au moyen des éthers cyanhydriques et de la potasse, est exprimée par l'équation suivante, ou par une équation analogue.

$$\underset{\text{Cyanure de propylène.}}{C^3H^{6''}\left\{\begin{matrix}CAz\\CAz\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Pyrotartrate de potasse.}}{C^3H^{6''}\left\{\begin{matrix}CO^2K\\CO^2K\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)}$$

Les cyanures destinés à ces opérations doivent être préparés en chauffant les bromures des mêmes radicaux avec une solution de cyanure de potassium dans l'alcool étendu.

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\Br^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Cyanure potassique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\CAz\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Bromure potassique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Cyanure d'éthylène.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(CAz)^2\end{matrix}\right\}}$$

Il n'est pas nécessaire, pour la préparation des acides dont nous parlons, de purifier les dicyanhydrines.

Les acides obtenus par ce procédé paraissent, jusqu'à présent, tout à fait identiques avec ceux que l'on obtient par d'autres méthodes.

Troisième procédé. — On peut obtenir plusieurs de ces acides en fixant de l'hydrogène sur d'autres acides moins hydrogénés; ainsi l'acide itaconique et ses isomères, les acides citraconique et mésaconique, peuvent fixer H^2 et se convertir en acide pyrotartrique.

Il en est de même des acides maléique et fumarique, qui, en fixant H^2, donnent de l'acide succinique.

$$C^4H^4O^4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^4H^6O^4$$

Acide fumarique. — Hydrogène. — Acide succinique.

$$C^5H^6O^4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^5H^8O^4$$

Acide itaconique. — Hydrogène. — Acide pyrotartrique.

ième procédé. — Des acides de ce groupe prennent encore e dans l'action de la chaleur sur d'autres acides plus compli- st ainsi qu'en faisant agir la chaleur sur l'acide tartrique, on aissance à l'acide pyrotartrique.

$$2C^4H^6O^6 = C^5H^8O^4 + 3CO^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Acide tartrique. — Acide pyrotartrique. — Anhydride carbonique. — Eau.

ième procédé. — On obtient un grand nombre de ces acides ant avec un oxydant énergique une foule de matières di- ntôt ces réactions présentent assez de netteté, tantôt ce réactions tout à fait compliquées.

xemple, oxyde-t-on fortement l'aldéhyde cuminique, on aissance à de l'acide insolinique par un double phénomène tution et d'addition.

$$C^{10}H^{12}O + 2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^{10}H^{10}O^4$$

Aldéhyde cuminique. — Oxygène. — Eau. — Acide insolinique.

ntraire, fait-on réagir l'acide azotique sur les substances on obtient l'acide succinique et plusieurs de ses homologues. ule de la substance grasse est entièrement détruite, et l'on observer aucune relation simple entre les corps générateurs dérivés.

ie procédé. — M. Kolbe et M. Hugo Müller ont obtenu chacun ôté un de ces acides, l'acide malonique, en chauffant de l'a- acétique avec de la potasse caustique.

$$\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + C^2H^2(COOK)\left.\begin{matrix}O\\K\end{matrix}\right\}O$$

ide acétique. — Pota se. — Ammoniaque. — Malonate de potasse.

cyanacétique destiné à cette synthèse a été préparé en agir l'acide chloracétique sur le cyanure d'argent à chaud et tubes scellés à la lampe.

grandes quantités de matière. Dans tous les cas, ce qui s'oppose à cette réaction, c'est le peu de stabilité des molécules compliquées, qui se dissocient entièrement lorsqu'on cherche à les oxyder.

Deuxième procédé. — On fait bouillir les dicyanures des radicaux alcooliques diatomiques avec une solution alcoolique concentrée de potasse; il se dégage de l'ammoniaque, et il reste en dissolution le sel alcalin d'un acide qui correspond au glycol supérieur de deux termes à celui dont on a employé la dicyanhydrine.

Ainsi la dicyanhydrine du glycol $C^2H^6O^2$ donne l'acide succinique, $C^4H^6O^4$, correspondant au butyl-glycol, $C^4H^{10}O^2$, lequel constitue le deuxième homologue supérieur du glycol ordinaire.

La réaction qui donne lieu à la formation de ces acides au moyen des éthers cyanhydriques et de la potasse, est exprimée par l'équation suivante, ou par une équation analogue.

$$\underset{\text{Cyanure de propylène.}}{C^3H^{6''}\left\{\begin{matrix}CAz\\CAz\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Pyrotartrate de potasse.}}{C^3H^{6''}\left\{\begin{matrix}CO^2K\\CO^2K\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)}$$

Les cyanures destinés à ces opérations doivent être préparés en chauffant les bromures des mêmes radicaux avec une solution de cyanure de potassium dans l'alcool étendu.

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\Br^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Cyanure potassique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\CAz\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Bromure potassique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Cyanure d'éthylène.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(CAz)^2\end{matrix}\right\}}$$

Il n'est pas nécessaire, pour la préparation des acides dont nous parlons, de purifier les dicyanhydrines.

Les acides obtenus par ce procédé paraissent, jusqu'à présent, tout à fait identiques avec ceux que l'on obtient par d'autres méthodes.

Troisième procédé. — On peut obtenir plusieurs de ces acides en fixant de l'hydrogène sur d'autres acides moins hydrogénés; ainsi l'acide itaconique et ses isomères, les acides citraconique et mésaconique, peuvent fixer H^2 et se convertir en acide pyrotartrique.

Il en est de même des acides maléique et fumarique, qui, en fixant H^2, donnent de l'acide succinique.

$$\underset{\text{Acide fumarique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4}$$

$$\underset{\text{Acide itaconique.}}{C^5H^6O^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide pyrotartrique.}}{C^5H^8O^4}$$

Quatrième procédé. — Des acides de ce groupe prennent encore naissance dans l'action de la chaleur sur d'autres acides plus compliqués. C'est ainsi qu'en faisant agir la chaleur sur l'acide tartrique, on donne naissance à l'acide pyrotartrique.

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{2C^4H^6O^6} = \underset{\text{Acide pyrotartrique.}}{C^5H^8O^4} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{3CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Cinquième procédé. — On obtient un grand nombre de ces acides en chauffant avec un oxydant énergique une foule de matières diverses. Tantôt ces réactions présentent assez de netteté, tantôt ce sont des réactions tout à fait compliquées.

Par exemple, oxyde-t-on fortement l'aldéhyde cuminique, on donne naissance à de l'acide insolinique par un double phénomène de substitution et d'addition.

$$\underset{\text{Aldéhyde cuminique.}}{C^{10}H^{12}O} + \underset{\text{Oxygène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide insolinique.}}{C^{10}H^{10}O^4}$$

Au contraire, fait-on réagir l'acide azotique sur les substances grasses, on obtient l'acide succinique et plusieurs de ses homologues. La molécule de la substance grasse est entièrement détruite, et l'on ne peut observer aucune relation simple entre les corps générateurs et leurs dérivés.

Sixième procédé. — M. Kolbe et M. Hugo Müller ont obtenu chacun de leur côté un de ces acides, l'acide malonique, en chauffant de l'acide cyanacétique avec de la potasse caustique.

$$\underset{\text{Acide cyanacétique.}}{C^2H^2(CAz)\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Malonate de potasse.}}{C^2H^2(COOK)\left.\begin{matrix}O\\K\end{matrix}\right\}O}$$

L'acide cyanacétique destiné à cette synthèse a été préparé en faisant réagir l'acide chloracétique sur le cyanure d'argent à chaud et dans des tubes scellés à la lampe.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2ClO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CAz\\Ag\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^2(CAz)O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Acide chloracétique. — Cyanure d'argent. — Acide cyanacétique. — Chlorure d'argent.

Propriétés. — On conçoit que dans ce groupe d'acides comme dans tous les autres, on puisse rencontrer des corps saturés et des corps non saturés.

Ceux de ces corps qui ne sont point saturés présentent des caractères que l'on ne retrouve pas dans les autres; aussi diviserons-nous l'étude des propriétés des acides de ce groupe en deux parties, l'une destinée aux acides saturés et l'autre à ceux qui ne le sont pas.

Acides saturés. — 1° Ces acides sont bibasiques, c'est-à-dire ont deux atomes d'hydrogène typique, tous deux remplaçables par des métaux positifs. Ils peuvent former deux classes de sels : des sels acides, résultant de la substitution d'un radical métallique à un atome d'hydrogène, et des sels neutres résultant du remplacement des deux atomes d'hydrogène par deux atomes de métal.

2° Par les procédés décrits ailleurs pour la préparation des éthers composés, on obtient des éthers à deux radicaux alcooliques. Ces éthers, soumis à l'influence des alcalis, se saponifient complétement. Il se produit deux molécules d'alcool et un sel neutre de l'acide dont l'éther contenait les éléments.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Succinate neutre d'éthyle. — Potasse. — Succinate neutre de potasse. — Alcool.

Toutefois, si l'on saponifie ces éthers par une quantité de potasse inférieure de moitié à celle qu'exige une saponification complète, un seul atome d'éthyle s'élimine à l'état d'alcool : il se produit alors un sel de potasse d'un éther acide à l'aide duquel on peut obtenir cet éther acide lui-même.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O^2$$

Succinate neutre d'éthyle. — Potasse. — Alcool. — Éthyl-succinate de potasse.

Ces acides forment donc deux éthers : l'un avec deux radicaux alcooliques, l'autre avec un seul de ces radicaux; mais il est à remarquer que, contrairement à ce qui se produit avec les acides monobasiques et diatomiques, il n'existe ici qu'un seul éther monoalcoo-

lique, lequel est toujours acide. Ceci découle de ce fait, qu'ici les deux atomes d'hydrogène typique ont les mêmes propriétés, tandis que dans les acides monobasiques et diatomiques, ils ont des propriétés différentes.

3° Ils sont susceptibles, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, de perdre les éléments de l'eau en fournissant des anhydrides.

$$\underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4} = \underset{\text{Anhydride succinique.}}{C^4H^4O^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Ces anhydrides peuvent s'unir de nouveau à l'eau et reconstituer l'acide dont ils dérivent.

4° Ces acides, en perdant une fois ou deux le groupe HO, donnent soit des résidus monoatomiques, soit des résidus diatomiques.

$$\left.\begin{matrix}R''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 - HO = \left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'$$

$$\left.\begin{matrix}R''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 - 2HO = R''$$

Le premier de ces radicaux peut se substituer à l'hydrogène de l'ammoniaque, et le composé qui résulte de cette substitution $\left.\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\right.$ $\left.\begin{matrix}\\H^2\end{matrix}\right\}Az$, est acide. On ne saurait concevoir un isomère neutre de ce corps. Puisque les deux atomes d'hydrogène typique sont positifs dans cette classe d'acides, quel que soit celui qu'on enlève, celui qui reste est toujours positif.

Le radical diatomique R'' peut se substituer à H^2 dans le type simple ammoniaque; de là des corps qui prennent le nom d'imides $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}Az$, mais il peut aussi se substituer à H^2 dans le type Az^2H^6. Il donne alors une diamide neutre $\left.\begin{matrix}R''\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2$

Ex. . $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$

Acide succinique.

$\left(\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\H\end{matrix}\right\}O\right)'$

Résidu monoatomique de l'acide succinique.

$C^4H^4O^{2''}$

Radical diatomique de l'acide succinique.

$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\H\end{matrix}\right\}Az$

Succinimide

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\ H\end{matrix}\right\}O\right)'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Acide succinamique. — Diamide succinique (succinamide).

5° Le perchlorure de phosphore transforme les acides de ce groupe en chlorures de leur radical.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2PCl^5 = 2PCl^3O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\ Cl^2\end{matrix}\right\}$$

Acide succinique. — Perchlorure de phosphore. — Oxychlorure de phosphore. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de succinyle.

Ces chlorures sont entièrement décomposables par l'eau avec régénération de leurs acides respectifs.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\ Cl^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Chlorure de succinyle. — Eau. — Acide chlorhydrique. — Acide succinique

6° Distillés avec un excès de base, ces acides perdent deux molécules d'anhydride carbonique et donnent naissance chacun à un hydrocarbure. Celui-ci n'est autre que l'hydrocarbure fondamental d'une série qui est inférieure de deux termes à celle de l'acide dont il provient. Ainsi l'acide adipique $C^6H^{10}O^4$, qui appartient à la série hexylique, donne l'hydrure de butyle C^4H^{10}, hydrocarbure fondamental de la série butylique. Cette série est inférieure de deux termes à la série hexylique dont le terme correspondant à l'hydrure de butyle, l'hydrure d'hexyle C^6H^{14}, contient deux fois CH^2 de plus.

$$C^6H^{10}O^4 = 2CO^2 + C^4H^{10}$$

Acide adipique. — Anhydride carbonique. — Hydrure de butyle.

On voit qu'en distillant les acides de ce groupe avec un excès de base, on descend de deux termes dans la série homologue, tandis que l'on descend d'un terme seulement lorsqu'on soumet à un traitement semblable les acides monoatomiques.

7° Le brome agit à chaud sur ces acides. On peut obtenir facilement les dérivés monobromés et bibromés en opérant dans des tubes scellés à la lampe; soumis à l'action simultanée de l'oxyde d'argent et de l'eau à la température de l'ébullition, les produits bromés perdent tout leur brome à l'état de bromure d'argent. A chaque molécule de brome se substitue le groupe HO. Il en résulte des acides nouveaux qui diffèrent de ceux dont ils proviennent par un ou deux

atomes d'oxygène en plus, et dont, par conséquent, l'atomicité est supérieure à celle de ces derniers.

$$\underset{\text{Acide monobromo-succinique.}}{2C^4H^5BrO^4} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2AgBr} + \underset{\text{Acide malique.}}{2C^4H^6O^5}$$

$$\underset{\text{Acide dibromo-succinique.}}{C^4H^4Br^2O^4} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2AgBr} + \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6}$$

Les acides malique et tartrique diffèrent de l'acide succinique, le premier par un et le second par deux atomes d'oxygène. Leur atomicité est supérieure à celle de l'acide succinique.

8° Lorsqu'on les traite par la baryte, les acides bibromés peuvent perdre une molécule d'acide bromhydrique et se transformer en acides non saturés monobromés.

$$\underset{\text{Acide dibromo-succinique.}}{2C^4H^4Br^2O^4} + \underset{\text{Baryte.}}{Ba''O} = \underset{\text{Bromure de baryum.}}{Ba''Br^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide bromo-maléique.}}{2C^4H^3BrO^4}$$

Si l'alcali est en excès, il peut même se séparer deux molécules d'acide bromhydrique.

$$\underset{\text{Acide dibromopyrotartrique.}}{C^5H^6Br^2O^4} + \underset{\text{Soude.}}{2\left(\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Bromure de sodium.}}{2\left(\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\right)}$$

$$+ \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Acide aconique.}}{C^5H^4O^4}$$

Acides non saturés. — 1° Pendant que les formules des acides saturés de ce groupe se rapportent chacune à un seul acide, celles des acides non saturés se rapportent chacune à plusieurs isomères. Ainsi, la formule $C^4H^6O^4$ n'appartient qu'à l'acide succinique; mais la formule $C^4H^4O^4$ appartient à deux corps différents : l'acide maléique et l'acide fumarique. De même, à l'acide pyrotartrique $C^5H^8O^4$, dont on ne connaît aucun isomère, correspondent trois acides non saturés qui ont, tous trois, pour formule $C^5H^6O^4$; l'acide itaconique, l'acide citraconique et l'acide mésaconique.

2° Comme les acides saturés, ceux qui ne le sont pas donnent un anhydride par l'action de la chaleur, et un bichlorure sous l'influence du perchlorure de phosphore. On ignore s'ils produisent un hydrogène carboné lorsqu'on les distille avec un excès de base.

3° Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, ils en absorbent assez pour passer à l'état d'acides saturés.

$$\underset{\text{Acide itaconique.}}{C^5H^6O^4} + \underset{\text{Hydrogène}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide pyrotartrique.}}{C^5H^8O^4}$$

Dans ce cas, les divers isomères non saturés donnent un produit saturé unique : l'acide pyrotartrique jouit des mêmes propriétés, qu'il provienne de l'hydrogénation de l'acide itaconique, de l'acide citraconique ou de l'acide mésaconique.

4° Le brome se combine directement aux acides non saturés, en donnant des dérivés bibromés d'acides saturés. Ainsi, l'acide fumarique se transforme, dans ce cas, en acide dibromo-succinique.

$$\underset{\text{Acide fumarique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Brome.}}{Br^2} = \underset{\text{Acide dibromo-succinique}}{C^4H^4Br^2O^4}$$

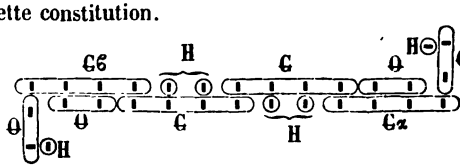
On doit toutefois remarquer que tandis que la fixation d'hydrogène réduit les divers isomères non saturés en un produit identique, la fixation du brome donne lieu à la formation de produits bromés isomères entre eux, comme les acides qui les ont engendrés. Lorsqu'on substitue l'hydrogène au brome de ces divers composés bromés isomères, on retombe sur l'acide saturé unique.

5° Ces acides s'unissent aussi à l'acide bromhydrique ; il se forme des dérivés monobromés des corps saturés correspondants. Il est probable que dans ce cas l'isomérie persiste.

$$\underset{\text{Acide fumarique}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr} = \underset{\text{Acide mono-bromo-succinique.}}{C^4H^5BrO^4}$$

M. Kékulé, qui a decouvert ces faits, en a donné l'explication suivante :

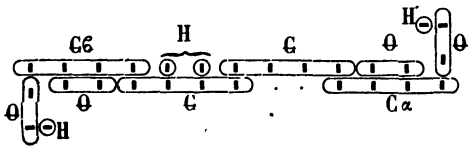
L'acide succinique, que nous prendrons comme exemple, renferme deux atomes d'hydrogène typique et basique. On peut le considérer comme contenant quatre atomes de carbone juxtaposés, dont les deux extrêmes conservent les trois quarts, et les deux moyens, la moitié seulement de leur capacité de saturation. La figure suivante indique cette constitution.



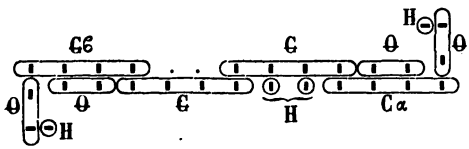
M. Kékulé suppose que, dans les deux atomes de carbone extrêmes Cα et Cβ, une atomicité est saturée par de l'oxygène O, dont le second centre d'attraction est uni à de l'hydrogène H. Cet hydrogène, uni au carbone par l'intermédiaire de l'oxygène, est typique. De plus, M. Kékulé admet que les deux atomicités qui restent dans les deux atomes extrêmes de carbone sont saturées par de l'oxygène, dont le voisinage donne à l'hydrogène des propriétés basiques. Restent donc les deux atomes de carbone intermédiaires, qui chacun ont deux atomicités saturées par de l'hydrogène.

Si maintenant, un de ces deux atomes de carbone perd les deux atomes d'hydrogène auquel il est uni, on aura un acide non saturé, lequel pourra se combiner directement soit à l'hydrogène, soit à tout autre corps monoatomique.

La forme de la molécule sera différente, suivant que ce sera l'un ou l'autre des deux atomes de carbone qui aura perdu son hydrogène, et que, par suite, on pourra avoir deux acides isomères, comme le représentent les deux figures suivantes :



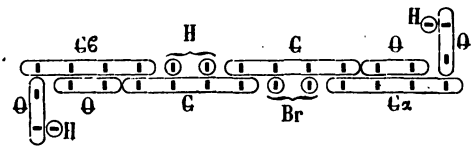
et



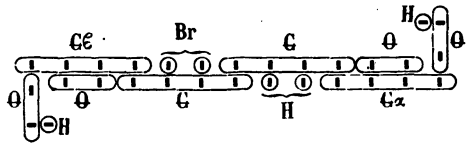
On voit, par ces figures, que c'est tantôt aux dépens de l'un, tantôt aux dépens de l'autre des deux atomes de carbone moyens, que s'est faite l'élimination de l'hydrogène.

Vient-on maintenant à ajouter de l'hydrogène au corps non saturé, la molécule prend, dans les deux cas, la forme unique que nous avons assignée à l'acide saturé. Au contraire, ajoute-t-on du brome, celui-ci prend la place de l'hydrogène qui manque, et, par suite, se trouve occuper des positions diverses, selon que la lacune laissée par la disparition de l'hydrogène est à un point ou à un autre. Il y a

donc deux acides bromés isomères, comme l'indiquent les deux des sins suivants :



et



Dans l'hypothèse de M. Kékulé, le nombre d'isomères possibles dépend donc du nombre d'atomes de carbone intermédiaires entre les deux atomes extrêmes. A l'acide succinique, qui en renferme deux, doivent correspondre deux dérivés bibromés et deux corps non saturés; à l'acide pyrotartrique, qui en contient trois, doivent en correspondre trois; et, en général, à un acide quelconque doivent en correspondre un nombre égal à $n-2$, n étant le nombre des atomes de carbone qu'il contient.

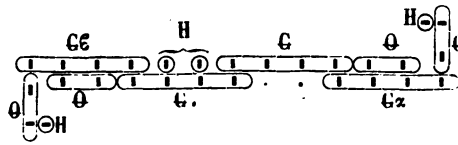
La théorie se vérifie dans les deux cas observés jusqu'ici. A l'acide succinique correspondent, en effet, deux isomères non saturés, et à l'acide pyrotartrique, trois.

L'hypothèse de M. Kékulé est vraie au fond : l'isomérie des acides dont nous nous occupons tient à la place que l'hydrogène laisse vacante, mais nous croyons que M. Kékulé s'est trompé en voulant déterminer cette place. Pour nous, les formules qu'il donne ne sont pas celles d'acides isomères, mais bien celles d'acides identiques. Tout étant symétrique dans la formule de l'acide succinique, et chaque atome moyen se trouvant également dans le voisinage de CO^2H, peu importe que l'hydrogène ait été éliminé aux dépens de l'un ou de l'autre.

Mais il y a un autre mode possible d'isomérie, celui qui cause l'isomérie de l'oxyde d'éthylène et de l'aldéhyde : l'hydrogène peut être éliminé aux dépens d'un seul atome de carbone ou aux dépens de deux atomes de carbone.

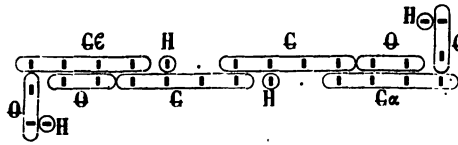
De là la possibilité de deux acides $C^4H^4O^4$:

1°



$$= \left\{ \begin{array}{l} C\,{}^{OH}_{O''} \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C: \\ | \\ C\,{}^{O''}_{OH} \end{array} \right.$$

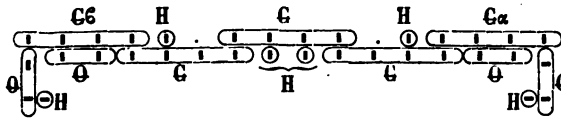
2°



$$= \left\{ \begin{array}{l} C\,{}^{OH}_{O''} \\ | \\ C\,{}^{H}_{\cdot} \\ | \\ C\,{}^{H}_{\cdot} \\ | \\ C\,{}^{O''}_{OH} \end{array} \right.$$

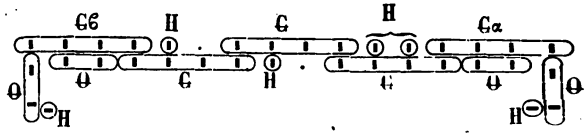
et de quatre acides répondant à la formule $C^5H^6O^4$:

1°



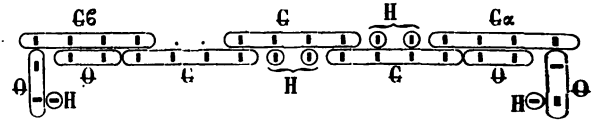
$$= \left\{ \begin{array}{l} C\,{}^{OH}_{O''} \\ | \\ C\,{}^{H}_{\cdot} \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C\,{}^{H}_{\cdot} \\ | \\ C\,{}^{O''}_{OH} \end{array} \right.$$

2°



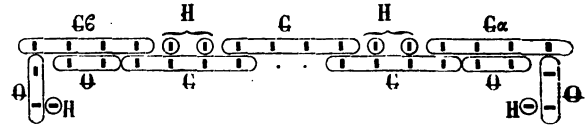
$$= \left\{ \begin{array}{l} \mathrm{C}\,\mathrm{O}\mathrm{H} \\ \quad\ \mathrm{O}'' \\ \mathrm{C}\,\mathrm{H} \\ \mathrm{C}\,\mathrm{H} \\ \mathrm{C}\,\mathrm{H}^2 \\ \mathrm{C}\,\mathrm{O}'' \\ \quad\ \mathrm{O}\mathrm{H} \end{array} \right.$$

3°



$$= \left\{ \begin{array}{l} \mathrm{C}\,\mathrm{O}\mathrm{H} \\ \quad\ \mathrm{O}'' \\ \mathrm{C}\,: \\ \mathrm{C}\,\mathrm{H}^2 \\ \mathrm{C}\,\mathrm{H}^2 \\ \mathrm{C}\,\mathrm{O}'' \\ \quad\ \mathrm{O}\mathrm{H} \end{array} \right.$$

4°



$$= \left\{ \begin{array}{l} \mathrm{C}\,\mathrm{O}\mathrm{H} \\ \quad\ \mathrm{O}'' \\ \mathrm{C}\,\mathrm{H}^2 \\ \mathrm{C}\,: \\ \mathrm{C}\,\mathrm{H}^2 \\ \mathrm{C}\,\mathrm{O}'' \\ \quad\ \mathrm{O}\mathrm{H} \end{array} \right.$$

La modification que nous proposons à la théorie de M. Kékulé fait supposer un quatrième isomère des acides itaconique, citraconique et mésaconique.

Acides condensés. — Les radicaux diatomiques de ce groupe doivent avoir, comme tous les autres, la propriété de s'accumuler dans les molécules, en donnant des produits de condensation. Toutefois, ces produits ont été peu étudiés. Jusqu'à ce jour, on ne connaît d'autre acide condensé de ce groupe que l'acide disuccinique décrit par M. Schiff. Cet acide se forme, suivant ce chimiste, lorsqu'on chauffe l'acide succinique avec assez de ménagement pour ne pas en produire la déshydratation complète.

$$\underset{\text{Acide succinique.}}{2\left(C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right)} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide disuccinique.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\OH\end{matrix}\right.\\C^4H^4O^{2''}\end{matrix}\right\}}$$

Acides de ce groupe actuellement connus. — ACIDES SATURÉS :

1° *Dans la série* $C^nH^{2n-2}O^4$:

L'acide oxalique $C^2H^2O^4$, correspondant au glycol $C^2H^6O^2$.

L'acide malonique, $C^3H^4O^4$, correspondant au propylglycol $C^3H^8O^2$.

L'acide succinique, $C^4H^6O^4$, correspondant au butylglycol $C^4H^{10}O^2$.

L'acide pyrotartrique, $C^5H^8O^4$, correspondant à l'amylglycol $C^5H^{12}O^2$.

L'acide adipique, $C^6H^{10}O^4$, correspondant à l'hexyglycol $C^6H^{14}O^2$.

L'acide pimélique, $C^7H^{12}O^4$, correspondant à l'heptylglycol $C^7H^{16}O^2$*.

L'acide subérique, $C^8H^{14}O^4$, correspondant à l'octylglycol $C^8H^{18}O^2$.

L'acide sébacique, $C^{10}H^{18}O^4$, correspondant au décylglycol $C^{10}H^{22}O^2$*.

2° *Dans la série* $C^nH^{2n-8}O^4$:

L'acide quinonique, $C^6H^4O^4$, correspondant au glycol inconnu $C^6H^8O^2$*.

3° *Dans la série* $C^nH^{2n-10}O^4$:

L'acide phtalique, $C^8H^6O^4$, et son isomère l'acide téréphtalique, correspondant au tollylglycol $C^8H^{10}O^2$*.

Un acide innominé $C^9H^8O^4$, obtenu par l'oxydation du cumène du goudron de houille et du cymène du camphre, et correspondant à un glycol inconnu $C^9H^{12}O^{2*}$.

L'acide insolinique, $C^{10}H^{10}O^4$, correspondant au cumylglycol $C^{10}H^{14}O^{2*}$.

Il est probable que ces quatre derniers acides sont saturés; néanmoins, on n'a pas jusqu'ici constaté expérimentalement qu'ils soient incapables de s'unir au chlore ou au brome par simple addition: leur saturation est donc encore toute hypothétique.

Acides non saturés. — Ils appartiennent à la série $C^nH^{2n-4}O^4$. Ce sont :

Les acides maléique et fumarique, $C^4H^4O^4$, correspondant à un glycol $C^4H^8O^{2*}$.

Les acides itaconique, citraconique et mésaconique, $C^5H^6O^4$, correspondant à un glycol $C^5H^{10}O^{2*}$.

L'acide camphorique $C^{10}H^{16}O^4$ paraît aussi par sa formule appartenir à cette série; mais il est plus probable qu'il appartient à une série parallèle, dont les différents termes sont saturés. En effet, le camphorate d'éthyle, traité par le chlore, ne donne aucun produit d'addition, et M. Reboul a montré récemment que les corps non saturés conservent leur propriété de s'unir directement au chlore et au brome dans les éthers qu'ils forment.

Il existe encore d'autres acides qui renferment quatre atomes d'oxygène, tels que l'acide orsellique $C^8H^8O^4$, l'acide parellique $C^9H^6O^4$, l'acide éverninique $C^9H^{10}O^4$. etc., mais ces corps ne sont pas assez connus pour qu'on puisse savoir s'ils appartiennent au groupe que nous étudions en ce moment ou à un autre.

ÉTUDE DES ACIDES LES PLUS IMPORTANTS DE CE GROUPE.

Acide oxalique, $C^2H^2O^4$. — L'acide oxalique, premier terme de la série des acides qui répondent à la formule générale $C^nH^{2n-2}O^4$, a une molécule beaucoup moins stable que ses homologues, et, par suite jouit de propriétés particulières.

Préparation. — L'acide oxalique prend naissance toutes les fois que l'on oxyde fortement une substance organique. Le moyen le plus simple pour l'obtenir consiste à faire bouillir du sucre avec de l'acide azotique fort étendu et à faire cristalliser. On peut aussi extraire cet acide de plusieurs végétaux du genre *rumex*, dans les-

quels il existe à l'état de sels acides. Enfin on l'extrait de l'oxalate de potasse qui se produit en quantité notable, lorsqu'on soumet la cellulose impure (sciure de bois) à l'action de la potasse fondue.

Propriétés. — 1° L'acide oxalique est bibasique et forme, par suite, comme ses homologues, des sels acides et des sels neutres, des éthers neutres et acides, et deux amides ; il peut, en outre, former des sels quadriacides résultant de la juxtaposition d'une molécule d'acide oxalique et d'une molécule d'un bioxalate ; tel est le quadroxalate de potasse $\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\KH\end{matrix}\right\}O^2 \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. Ces derniers corps doivent être considérés non comme des combinaisons atomiques, mais comme des combinaisons moléculaires analogues aux composés qui renferment de l'eau de cristallisation.

2° L'anhydride oxalique ne peut pas exister. Dans toutes les circonstances où il tendrait à se produire, il se dédouble en oxyde de carbone et anhydride carbonique. Aussi tous les corps avides d'eau transforment-ils l'acide oxalique en un mélange de ces deux gaz.

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Hydrate d'acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{}{aq} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2}$$

3° Certains corps, en tête desquels il faut placer la glycérine, décomposent l'acide oxalique, par action de présence, en acide formique et anhydride carbonique.

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} = \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2}$$

4° Le chlore et le brome s'emparent de l'hydrogène de l'acide oxalique, et de l'anhydride carbonique prend naissance.

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^2}$$

Les agents d'oxydation agissent de même ; seulement, dans ce cas, il se forme de l'eau au lieu d'acide chlorhydrique.

5° L'acide oxalique chauffé avec de la chaux donne du carbonate de chaux et dégage de l'hydrogène.

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Chaux.}}{2CaO} = \underset{\text{Carbonate de chaux.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2\right)} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

6° Les oxalates dégagent de l'oxyde de carbone lorsqu'on les calcine, et laissent un résidu de carbonate.

$$\left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ Ca'' \end{matrix}\right\} O^2 = CO + \left.\begin{matrix} CO'' \\ Ca'' \end{matrix}\right\} O^2 .$$

Oxalate. calcique. — Oxyde de carbone. — Carbonate de chaux.

7° La tendance de l'acide oxalique à perdre son hydrogène, soit à l'état d'eau, soit à l'état d'acide chlorhydrique, en fait un agent réducteur. Il précipite l'or de son chlorure. Toutefois, son pouvoir réducteur est moins fort que celui de l'acide formique. Ce dernier, en effet, réduit le chlorure de platine que l'acide oxalique ne réduit pas. On peut mettre à profit ces propriétés de l'acide oxalique et de l'acide formique pour séparer l'or du platine.

ACIDES TRIATOMIQUES

Les alcools triatomiques peuvent échanger H^2 contre O, ou H^4 contre O^2, ou H^6 contre O^3. De là trois groupes d'acides, tous triatomiques, comme les alcools d'où ils dérivent.

Parmi ces acides, les premiers, ceux qui résultent de la substitution de O à H^2, sont triatomiques et monobasiques seulement; les seconds, ceux qui résultent de la substitution de O^2 à H^4, sont triatomiques et bibasiques; les derniers enfin, qui renferment trois atomes d'oxygène de substitution, sont à la fois triatomiques et tribasiques.

ACIDES TRIATOMIQUES ET MONOBASIQUES

Ces acides contiennent toujours quatre atomes d'oxygène. Il se pourrait que certains acides naturels dont la molécule renferme O^4 appartinssent à ce groupe, mais ce n'est point encore démontré. Jusqu'ici on ne connaît avec certitude que quatre acides de cette famille. Ce sont :

L'acide glycérique, $C^3H^6O^4$, correspondant à la propyl-glycérine, $C^3H^8O^3$.

L'acide dioxybutyrique, $C^4H^8O^4$, correspondant à la butyl-glycérine, $C^4H^{10}O^3$*.

L'acide oxysalicylique, $C^7H^6O^4$, correspondant à l'oxysaligénine, $C^4H^8O^3$*,

L'acide eugénitique obtenu par la réaction du sodium et de l'anhydride carbonique sur le phénol engénique (essence de girofle), $C^{10}H^{12}O^2$, et correspondant à une glycérine inconnue $C^{11}H^{14}O^3$. L'acide eugénitique a pour formule $C^{11}H^{12}O^4$. Encore ces acides n'ont-ils été l'objet d'aucune recherche approfondie. On sait seulement que, dans leur double décomposition avec les bases, ils n'échangent qu'un seul atome d'hydrogène contre des métaux positifs.

Il est probable que si l'on traitait ces acides par le perchlorure de phosphore, et qu'ils pussent résister à l'action de ce réactif énergique, ils donneraient les trichlorures :

$$C^3H^3OCl^3,\ C^4H^5OCl^3,\ C^7H^5OCl^3 \text{ et } C^{11}H^9OCl^3.$$

Ces chlorures, traités par l'eau, fourniraient, selon toute apparence :

Le premier, l'acide bichloro-propionique..	$C^3H^4Cl^2O^2$.
Le deuxième, l'acide bichloro-butyrique. .	$C^4H^6Cl^2O^2$.
Le troisième, l'acide bichloro-benzoïque. .	$C^7H^4Cl^2O^2$.
Le quatrième enfin, un acide.	$C^{11}H^{10}Cl^2O^2$.

$$\underset{\substack{\text{Chlorure de}\\ \text{glycéryle (inconnu).}}}{C^3H^3OCl^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\substack{\text{Acide}\\ \text{chlorhydrique.}}}{HCl} + \underset{\substack{\text{Acide.}\\ \text{bichloropropionique.}}}{C^3H^4Cl^2O^2}$$

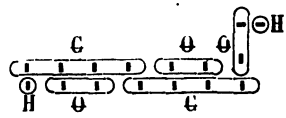
En effet, des trois hydrogènes typiques qui forment les trois groupes OH, auxquels le chlore pourrait se substituer, un seul est basique, les deux autres sont alcooliques. Or, les chlorures organiques dans lesquels le chlore est substitué aux résidus OH qui renferment de l'hydrogène alcoolique, ne sont pas décomposables par l'eau, tandis que ceux dans lesquels le chlore est substitué aux résidus OH qui contiennent de l'hydrogène basique, sont susceptibles, sous l'influence de l'eau, de reprendre le résidu OH en échange de leur chlore.

Il est également probable qu'en opérant sur ces trichlorures comme on a opéré sur le chlorure de lactyle, on obtiendrait des éthers mono, bi, tri-alcooliques ; que de plus, on pourrait obtenir deux éthers bialcooliques et deux éthers mono-alcooliques isomères, les uns neutres, les autres acides.

En un mot, l'acide glycérique doit pouvoir donner naissance à des dérivés analogues à ceux que fournit l'acide lactique, plus nombreux seulement, puisqu'il possède trois atomes d'hydrogène typique, tandis que l'acide lactique n'en renferme que deux.

Nota. — Dans notre dernière édition nous avions mis au nombre des acides triatomiques, monobasiques l'acide glyoxylique $C^2H^4O^4$.

M. Debus a démontré depuis que cet acide répond à la formule $C^2H^2O^3$, et qu'un acide triatomique de la formule $C^2H^4O^4$ est impossible, parce qu'il faudrait pour cela que deux OH fussent fixés au même atome de carbone, ce dont nous n'avons pas d'exemple bien constaté. D'après cette nouvelle formule, l'acide glyoxylique serait un corps mi-acide, mi-aldéhyde (*voy.* Aldéhydes).



ACIDES TRIATOMIQUES ET BIBASIQUES

On n'a encore obtenu aucun acide de cet ordre par l'oxydation directe des alcools qui leur correspondent. Mais on en connaît deux, qui ont été obtenus d'une autre manière, et dont un appartient sûrement et le second probablement à ce groupe.

Ce sont :

L'acide tartronique $C^3H^4O^5$, obtenu par la décomposition spontanée de l'acide nitrotartrique, et l'acide malique $C^4H^6O^5$, obtenu par l'action de l'oxyde d'argent humide sur l'acide monobromosuccinique, et qui existe d'ailleurs dans beaucoup de produits végétaux.

Nous ne nous occuperons que de l'acide malique, qui est le seul acide bien étudié de ce groupe.

Acide malique $C^4H^3O^{2'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$. — Préparation. — 1° L'acide malique peut être préparé synthétiquement au moyen de l'oxyde d'argent humide et de l'acide monobromo-succinique.

$$\underset{\text{Acide bromosuccinique.}}{2\left(C^4H^3O^{2'''}\left\{\begin{matrix}Br\\OH\\OH\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide malique.}}{2\left(C^4H^3O^{2'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right)}$$

Ce mode de préparation, fort intéressant au point de vue de la théorie, n'a aucune utilité pratique.

2° On peut encore obtenir l'acide malique en faisant agir l'acide azoteux sur l'asparagine (malodiamide) ou sur l'acide aspartique (monamide malique).

$$\left(C^4H^3O^{2'''}\left\{\begin{matrix}OH\\:\end{matrix}\right)''\left.\begin{matrix}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}\right)$$

Asparagine. Acide azoteux. Azote.

$$+ 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C^4H^3O^{2'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Eau. Acide malique.

3° L'acide malique existe tout formé dans une foule de végétaux d'où on peut le retirer. On l'extrait habituellement des baies de sorbiers qui sont fort avantageuses au point de vue du rendement.

On écrase les baies de sorbiers, mûres ou non, et l'on en extrait le suc. Ce suc clarifié par l'ébullition avec du blanc d'œuf, est mis en digestion avec un léger excès de carbonate de plomb, ajouté par petites portions, tant que dure l'effervescence ; il se forme ainsi divers sels plombiques insolubles, et parmi eux du malate de plomb peu soluble à froid et plus soluble à chaud.

Après que la liqueur est refroidie, on la filtre, on lave à plusieurs reprises le précipité avec de l'eau froide ; puis on le fait bouillir avec de l'eau que l'on filtre toute chaude. Par le refroidissement, il se dépose des aiguilles brillantes de malate de plomb que l'on sépare par le filtre. Le liquide qui recouvrait ces aiguilles est mis de nouveau à bouillir avec le résidu du premier traitement, et l'on continue jusqu'à ce qu'après une dernière ébullition avec ce résidu, il ne laisse plus déposer de malate plombique en se refroidissant.

Le malate de plomb obtenu par ce procédé est réduit en poudre, mis en suspension dans l'eau, et décomposé par un courant d'acide sulfhydrique. A la fin de l'opération, on filtre pour éliminer le sulfure de plomb qui s'est précipité, on porte le liquide filtré à l'ébullition, afin de chasser l'excès d'hydrogène sulfuré, et l'on évapore à consistance de sirop épais ; ce sirop abandonné à lui-même laisse déposer de l'acide malique cristallisé.

Cet acide malique n'est cependant pas pur, il contient de l'acide tartrique, de l'acide citrique et même du tartrate de chaux. Si on veut le purifier, il faut, au lieu d'évaporer sa solution à consistance

sirupeuse, la diviser en deux parties égales dont l'une, après avoir été exactement saturée par l'ammoniaque, est mêlée à l'autre. Il se forme ainsi du bimalate d'ammonium. Ce sel cristallise très-bien et peut être facilement séparé des autres corps, avec lesquels il est mélangé par deux ou trois cristallisations dans l'eau.

Quand le bimalate ammonique est pur, on le dissout dans l'eau, et l'on précipite sa solution par l'acétate de plomb. Le précipité bien lavé est mis en suspension dans de l'eau à travers laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à décomposition complète, après quoi on filtre, on évapore à consistance sirupeuse, et on laisse cristalliser.

L'acide malique que l'on retire des baies de sorbiers, comme celui qui s'obtient au moyen de l'asparagine ou de l'acide aspartique naturel, dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière. Celui qui provient de l'action de l'oxyde d'argent sur l'acide bromo-succinique est au contraire tout à fait inactif. On obtient aussi un acide malique inactif en traitant par l'acide azoteux l'acide aspartique inactif.

$$\left(C^4H^3O^{2'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\.\end{matrix}\right\}'\right.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acide aspartique inactif. — Acide azoteux. — Azote. — Eau.

$$+ C^4H^3O^{2'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Acide malique inactif.

Quant à cet acide aspartique inactif, on le prépare en faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique, la fumarimide qui se produit lorsqu'on expose du bimalate d'ammonium pendant quelques heures à la température de 160°-200°.

$$C^4H^3O^{2'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OAzH^4\end{matrix}\right. = 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C^4H^3O^2Az$$

Bimalate ammonique. — Eau. — Fumarimide.

$$C^4H^3O^2Az + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left(C^4H^3O^{2'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\.\end{matrix}\right\}'\right.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Fumarimide. — Eau. — Acide aspartique (malamique).

Propriétés. La solution aqueuse de l'acide malique actif abandonnée dans un lieu chaud, après avoir été évaporée à consistance de sirop, dépose cet acide, sous formes de mamelons, composés de prismes à 4 ou à 6 faces. Il fond à 100° (Pasteur), et ne perd pas de son poids à 120°, sa saveur est fort acide, il est très-soluble dans l'eau, il est même déliquescent.

Sa solution aqueuse dévie vers la gauche le plan de polarisation des rayons lumineux. Saturé par les bases, il tourne tantôt à gauche, tantôt à droite. Les acides organiques ou minéraux tendent à faire passer vers la gauche son pouvoir rotatoire.

L'acide malique inactif cristallise avec plus de facilité que celui qui est doué de pouvoir rotatoire; il est moins soluble dans l'eau, n'est pas déliquescent et ne fond qu'à 133°.

Chauffé à 176°, l'acide malique perd une molécule d'eau, et se transforme en deux nouveaux acides; l'acide maléïque et l'acide fumarique $C^4H^4O^4$ (voir acide diatomiques et bibasiques non saturés). Ces corps ne sont pas des anhydrides de l'acide malique. Ils sont, en effet, diatomiques, tandis que le premier anhydride de l'acide malique ne saurait avoir une atomicité supérieure à 1. Ils résultent donc d'une décomposition plus profonde, et l'on doit admettre qu'un des atomes d'hydrogène qui a servi à former l'eau éliminée, a été fourni par le radical de l'acide malique.

L'acide malique peut perdre un atome d'oxygène, lorsqu'on le chauffe avec de l'acide iodhydrique, et revenir à l'état d'acide succinique; de l'iode est mis en liberté. La raison de ce phénomène est la même que celle de la réduction de l'acide lactique en acide propionique. Probablement il se fait d'abord une iodhydrine malique, laquelle au contact d'un excès d'acide iodhydrique, donne de l'iode et de l'acide succinique.

La solution de l'acide malique est très-acide, elle ne peut jamais être saturée complétement par les carbonates terreux, si ce n'est par le carbonate de magnésie; impure, elle se recouvre de moisissures.

La solution de l'acide malique ne précipite ni l'eau de chaux, ni l'eau de baryte, ni les dissolutions d'azotate d'argent ou d'azotate de plomb, mais elle précipite l'azotate de mercure au minimum. Avec l'acétate de plomb, elle donne un précipité qui devient cristallin lorsqu'on l'abandonne pendant un certain temps au sein de la liqueur où il a pris naissance. Elle réduit les sels d'or.

Chauffé à la température de 150° avec un excès d'hydrate de po-

tassium, l'acide malique se transforme en acétate et oxalate avec dégagement d'hydrogène.

$$\underset{\text{Acide malique.}}{C^4H^6O^5} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{3\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Oxalate de potassium.}}{C^2K^2O^4}$$

$$+ \underset{\text{Acétate de potassium.}}{C^2H^3KO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Hydrogène}}{H^2}$$

Les ferments le transforment en acide succinique et même en acide butyrique.

L'acide malique renferme deux atomes d'hydrogène remplaçable par les métaux, et peut former une série de sels acides répondant à la formule générale $C^4H^3O^{2'''}\left\{\begin{matrix}OM'\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ et une série de sels neutres dont la formule générale est $C^4H^3O^{2'''}\left\{\begin{matrix}OM'\\OM'\\OH\end{matrix}\right.$; c'est donc un acide bibasique. Mais en outre de ces deux atomes d'hydrogène basique, l'acide malique renferme un troisième atome d'hydrogène relié au carbone au moyen de l'oxygène ; il est triatomique.

Les preuves de la triatomicité de l'acide malique sont nombreuses.

Toutes les fois que l'on introduit un nouvel atome d'oxygène d'addition dans un acide ou dans un alcool, on fait croître d'une unité l'atomicité de ces corps. L'acide malique dérivé de l'acide succinique diatomique, par addition d'un atome d'oxygène, doit donc contenir un atome d'hydrogène typique de plus que ce dernier ; il doit être triatomique.

On connaît actuellement des éthers maliques bialcooliques neutres, et des éthers monoalcooliques acides fonctionnant comme monobasiques ; il est probable que l'on pourra préparer des éthers monoalcooliques acides et bibasiques, des éthers bialcooliques acides, et des éthers trialcooliques. On obtiendrait peut-être l'éther trialcoolique en substituant du potassium à l'hydrogène dans l'éther bialcoolique neutre, et en traitant ce produit potassé par un éther iodhydrique.

Récemment on est parvenu à remplacer par de l'acétyle l'atome d'hydrogène typique que contiennent encore les éthers bialcooliques de l'acide malique. On arrive à ce résultat en chauffant ces éthers

avec du chlorure d'acétyle. De l'acide chlorhydrique se dégage pendant la réaction.

$$\underset{\text{Malate diéthylique.}}{C^4H^5O^{2'''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Malate acéto-diéthylique.}}{C^4H^5O^{2'''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^3\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.}$$

L'acide malique doit aussi pouvoir former plusieurs amides : 1° une triamide neutre; 2° une diamide neutre et une diamide acide ; 3° une monamide acide monobasique et une monamide acide bibasique. Trois de ces corps sont connus, ce sont : la diamide neutre, que l'on obtient en faisant agir l'ammoniaque sur le malate diéthylique, la diamide acide ou asparagine, qui se trouve dans la nature végétale, et une monamide acide bibasique, l'acide aspartique, qui dérive de l'asparagine par l'action des bases.

Du reste, il faut avouer que la production de ces différents corps est fort difficile, attendu que la molécule de l'acide malique est déjà beaucoup trop compliquée pour résister à l'emploi du perchlorure de phosphore, et que la production des chlorures est le moyen le plus commode pour préparer les divers dérivés des acides.

ACIDES TRIATOMIQUES ET TRIBASIQUES.

On ne connaît avec certitude qu'un très-petit nombre d'acides de cette classe; les plus importants sont : l'acide aconitique $C^6H^6O^6$, et l'acide carballylique qui répond à la formule $C^6H^8O^6$. Ce dernier acide a été obtenu par l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide aconitique. M. Maxwell Simpson l'a également préparé en faisant agir la potasse alcoolique sur le tricyanure de glycéryle $C^3H^5(CAz)^3$.

$$\underset{\text{Cyanure de glycéryle.}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}CAz\\CAz\\CAz\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{3AzH^3}$$

$$+ \underset{\text{Sel de potasse du nouvel acide.}}{C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}CO^2K\\CO^2K\\CO^2K\end{matrix}\right.}$$

Cet acide correspond à une glycérine hexylique $C^6H^{14}O^{3*}$, dont il diffère par la substitution de O^3 à H^6.

Les caractères du dernier de ces acides n'ont pas été étudiés, mais on ne saurait douter qu'il ne possède les propriétés :

1° De former deux séries de sels acides et une série de sels neutres ;

2° De former trois séries d'éthers, les uns monoalcooliques et acides bibasiques, les autres bialcooliques et acides monobasiques, les derniers trialcooliques et neutres ;

3° De donner naissance à des monamides acides et bibasiques, à des diamides acides et monobasiques et à des triamides neutres.

Il est possible que si, dans l'acide de M. Maxwell Simpson, on substituait un atome de brome à un atome d'hydrogène et qu'on fit agir l'oxyde d'argent humide sur ce corps, on obtint synthétiquement l'acide citrique.

$$\underset{\text{Acide bromo-carballylique.}}{2C^6H^7BrO^6} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide citrique.}}{2C^6H^8O^7} + \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2AgBr}$$

Quant à l'acide aconitique, on peut le retirer de l'*aconitum napellus* où il existe tout formé, mais il est plus avantageux de le préparer en décomposant l'acide citrique par la chaleur. A cet effet, on chauffe de l'acide citrique dans une cornue jusqu'à ce qu'il apparaisse des stries huileuses dans le récipient. On arrête alors l'opération, on dissout le résidu que la cornue renferme dans cinq fois son poids d'alcool absolu, et l'on soumet la liqueur à l'action d'un courant de gaz acide chlorhydrique sec. Quand cet acide a cessé d'être absorbé, on précipite le liquide par l'eau, il se forme une couche huileuse d'éther aconitique. On saponifie cet éther par un alcali, on précipite la solution alcaline par l'acétate de plomb, et l'on soumet l'aconitate de plomb suspendu dans l'eau à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique. Du sulfure de plomb et de l'acide aconitique prennent naissance, on les sépare par filtration, et l'on évapore la solution d'acide aconitique.

L'acide aconitique est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther Lorsqu'on le chauffe, il brunit à 130°, se liquéfie à 140°, et bout déjà à 160° ; il se décompose alors en anhydride carbonique et acide itaconique.

$$\underset{\text{Acide aconitique.}}{C^6H^6O^6} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide itaconique.}}{C^5H^6O^4}$$

L'acide aconitique se convertit en acide succinique lorsqu'il est mis, à l'état de sel de chaux, en fermentation avec du fromage.

C'est un acide triatomique et tribasique qui donne deux séries de sels acides et une série de sels neutres.

ACIDES TÉTRATOMIQUES

On devrait pouvoir obtenir de tels acides par l'oxydation directe des alcools tétratomiques. De fait, l'érythrite en solution concentrée donne un acide lorsqu'on la traite par le noir de platine, mais cet acide qui est probablement tétratomique n'a point été étudié jusqu'ici.

Dans les alcools tétratomiques ordinaires qui renferment $2\Theta H$ à l'état de groupe $CH^2\Theta H$ et $2\Theta H$ à l'état de groupe $CH\Theta H$. La substitution de Θ à H^2 n'est possible que deux fois. Mais dans des alcools tétratomiques renfermant trois ou quatre fois le groupe $CH^2\Theta H$, cette substitution serait possible trois ou quatre fois. Les premiers alcools ne peuvent donc donner naissance qu'à des acides tétratomiques, mono et bibasiques; les derniers donneraient naissance à des acides tétratomiques, mono, bi, tri et tétrabasiques.

En fait, on connaît cinq acides tétratomiques : deux d'entre eux ne sont que monobasiques, ce sont l'acide gallique $C^7H^6\Theta^5$ (*) et l'acide érythrique $C^4H^8\Theta^5$?; deux sont bibasiques : c'est l'acide tartrique $C^4H^6\Theta^6$ et un acide $C^5H^8\Theta^6$ encore innominé que M. Kékulé a obtenu en traitant l'acide dibromo-pyrotartrique par l'oxyde d'argent humide. Le cinquième est tribasique, c'est l'acide citrique $C^6H^8\Theta^7$.

L'acide érythrique dérive de l'érythrite $C^4H^{10}\Theta^4$ par substitution de Θ à H^2. L'acide tartrique paraît dériver aussi du même alcool par substitution de Θ^2 à H^4, quant à l'alcool qui correspond à l'acide citrique, il est encore inconnu : sa formule brute serait $C^6H^{14}\Theta^4$ et sa formule rationnelle :

$$\begin{array}{l} C \left\{ \begin{array}{l} CH^2\Theta H \\ CH^2\Theta H \\ CH^2\Theta H \\ \hline H \\ H \\ CH^2\Theta H \end{array} \right. \\ | \\ C \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} C \left\{ \begin{array}{l} CH^2\Theta H \\ CH^2\Theta H \\ H \\ \hline \Theta H \\ H \\ \hline H^2 \\ CH^2\Theta H \end{array} \right. \\ C \\ C \end{array} ;$$

il appartiendrait à la série hexylique.

* M. Grimaux est le premier qui ait considéré l'acide gallique comme tétratomique et monobasique.

Acide gallique $\left.\begin{matrix}C^7H^2O^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}O^4+Aq$.—Cet acide existe tout formé dans certains végétaux (graines de mango, feuilles de busserole, etc.). Mais il convient mieux de le préparer par la transformation d'une substance que renferme la noix de Galle, et qui est connue sous le nom de tannin ou d'acide gallotannique.

Le moyen le plus simple consiste à abandonner pendant un mois à une température de 20° ou 25° degrés de la poudre de noix de Galle, humectée avec de l'eau ; la masse se gonfle et se couvre de moisissures. Après un mois, on la soumet à la presse, et l'on rejette l'eau qui renferme beaucoup de substance colorante et peu d'acide gallique, le résidu est ensuite épuisé par l'eau bouillante qui abandonne des cristaux d'acide gallique impur en se refroidissant. On purifie ces cristaux en les redissolvant dans 7 ou 8 fois leur poids d'eau bouillante, et décolorant la solution par du charbon animal.

On peut encore transformer le tannin en acide gallique en le chauffant avec des acides minéraux étendus ou des solutions alcalines. Les alcalis sont peu à recommander parce qu'ils altèrent l'acide gallique à mesure qu'il se forme. Quant aux acides dilués, ils donnent de bons résultats, et permettent d'opérer rapidement. Suivant M. Stenhouse, les meilleures conditions pour obtenir un bon rendement consistent à maintenir le tannin en digestion pendant un jour avec de l'acide sulfurique étendu de 7 ou 8 fois son poids d'eau, en ayant soin de temps en temps de remplacer l'eau vaporisée. La liqueur concentrée à une douce chaleur, dépose alors des cristaux d'acide gallique à peine colorés, dont le poids est presque égal à celui du tannin employé.

L'acide gallique cristallise en longues aiguilles soyeuses. Les cristaux ont une saveur légèrement acide. Ils sont sans odeur ; ils se dissolvent dans 100 parties d'eau froide et dans 3 parties d'eau bouillante ; l'alcool et l'éther les dissolvent également. Ces cristaux renferment une molécule d'eau de cristallisation, qu'ils perdent lorsqu'on les dessèche à 100°, leur formule est donc .

$$\left.\begin{matrix}C^7H^2O^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}O^4 + Aq$$

Chauffé à 210° ou 215°, l'acide gallique se décompose en phénol pyrogallique et anhydride carbonique.

$$\underset{\text{Acide gallique.}}{C^7H^6O^5} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Phénol pyrogallique.}}{C^6H^6O^3}$$

A l'abri de l'air, la solution d'acide gallique se conserve inaltérée; à l'air, elle absorbe l'oxygène et dépose un sédiment noir. Cette oxydation devient extrêmement rapide sous l'influence des alcalis, la liqueur prend alors une couleur rouge.

L'acide gallique colore les sels ferriques en bleu foncé. Il ne précipite ni les alcalis végétaux ni la gélatine lorsqu'il est pur, mais lorsqu'il est mélangé avec de la gomme, il précipite la gélatine.

Chauffé doucement avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide gallique perd une molécule d'eau et se convertit en acide rufi-gallique.

$$\underset{\text{Acide gallique.}}{C^7H^6O^5} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide rufigallique.}}{C^7H^4O^4}$$

L'acide gallique a été récemment obtenu par M. Lautemann par la réaction de l'oxyde d'argent humide sur l'acide dibromo-salicylique.

$$\underset{\text{Acide dibromosalicylique.}}{C^7H^4Br^2O^5} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2\left(\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right)} + \underset{\text{Acide gallique.}}{C^7H^6O^5}$$

Appendice à l'acide gallique.

Tannin. La noix de Galle, le café, l'écorce de chêne, le cachou et beaucoup d'autres végétaux ou parties de végétaux renferment des substances qui précipitent l'albumine, la gélatine et les alcaloïdes végétaux, qui forment des combinaisons insolubles avec l'épiderme et la peau des animaux, la fibrine, etc. On a donné a toutes ces substances le nom générique de tannins, elles sont cependant différentes entre elles.

Un seul tannin est bien connu, c'est celui de la noix de Galle, c'est le seul dont nous nous occuperons.

Pour extraire le tannin ou acide gallo-tannique de la noix de Galle, on pulvérise ces dernières, et on les place dans une allonge bouchée à l'émeri à sa partie inférieure, et dans la partie étranglée de laquelle on a mis un morceau de coton terminé par une mèche. On introduit cette allonge dans le goulot d'une carafe, on la remplit d'éther aqueux et on la bouche ensuite. Le liquide filtre à travers la noix de Galle, qui cède son acide tannique à l'eau que l'é-

ther contient, tandis que l'éther s'empare des matières grasses et des substances colorantes.

Quand l'éther a passé en totalité dans la carafe, on trouve dans celle-ci deux couche liquides, une éthérée et une aqueuse, c'est cette dernière qui renferme le tannin. On la sépare à l'aide d'un entonnoir à robinet, et on l'évapore à 100°. Le tannin reste sous la forme d'une masse vitreuse, jaunâtre, très-légère, qui, après avoir été concassée, présente l'aspect de lames cristallines, bien qu'en réalité elle ne soit pas cristallisée.

Le tannin se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther; il précipite en bleu très-foncé presque noir les persels de fer, et n'a aucune action sur les sels au minimum du même métal, ce qui explique comment l'encre ordinaire que l'on obtient en faisant bouillir une solution d'un protosel de fer avec de la noix de Galle, se fonce lorsqu'on l'expose à l'air.

Le tannin a des propriétés acides : il fait la double décomposition avec les bases. Toutefois, ses sels alcalins sont difficiles à obtenir, parce que au contact des alcalis et de l'air il s'oxyde et se transforme dans une substance rouge foncé, identique à celle qui prend naissance lorsqu'on soumet l'acide gallique à la même réaction.

Le tannin transforme les peaux en une matière imputrescible (cuir). L'affinité du tannin pour les peaux est telle, que lorsqu'on plonge un morceau de peau dans une solution aqueuse de tannin, cette peau s'empare de la totalité du tannin en dissolution. C'est sur cette propriété qu'est fondé le tannage.

Dissous dans l'eau et abandonné à l'air en présence des ferments, le tannin donne naissance à de l'acide gallique; la même transformation s'opère sous l'influence des acides dilués bouillants ou des solutions alcalines.

On n'est pas d'accord sur la réaction qui se passe dans ce cas.

Selon les uns, le tannin s'oxyde simplement et donne de l'acide gallique en même temps que de l'eau et de l'anhydride carbonique.

$$\underset{\text{Tannin.}}{C^{27}H^{22}O^{17}} + \underset{\text{Oxygène.}}{6\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{6CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} + \underset{\text{Acide gallique.}}{3C^7H^6O^5}$$

Suivant M. Strecker, au contraire, le tannin serait un glucoside qui se transformerait en acide gallique et glucose en absorbant les élé-

ments de l'eau. Quant à l'anhydride carbonique, il serait dû selon lui à la fermentation de la glucose; l'équation suivante rendrait compte de l'équation dans cette hypothèse.

$$\underset{\text{Tannin.}}{C^{27}H^{22}O^{17}} + \underset{\text{Eau.}}{5H^2O} = \underset{\text{Acide gallique.}}{3C^7H^6O^5} + \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + Aq$$

Toutefois les dernières expériences de M. Kawalier et de M. Knop, tendent à établir que le tannin n'est point un glucoside, et que la glucose qui se forme parfois, lorsqu'il se transforme en acide gallique, tient à des impuretés. Le tannin étant incristallisable, il est en effet fort difficile de le purifier.

Acide tartrique. — Il existe plusieurs variétés d'acide tartrique qui diffèrent par leur forme cristalline, et par le sens de leur pouvoir rotatoire, ce sont : l'acide tartrique droit ou acide dextroracémique; l'acide tartrique gauche ou acide lévo-racémique, l'acide tartrique inactif, l'acide paratartrique ou racémique, et l'acide paratartrique artificiel.

L'acide droit ou ordinaire, ainsi nommé par ce qu'il est dextrogyre, se retire de la crême de tartre des tonneaux de vin, qui n'est autre qu'un tartrate acide de potasse $C^4H^5KO^6$. Après avoir purifié ce sel par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, on le dissout une dernière fois, et l'on ajoute à la solution un lait de chaux ou de la craie en poudre. Dans les deux cas, il se précipite du tartrate neutre de chaux, et du tartrate neutre de potasse reste dissous.

$$\underset{\text{Tartrate acide de potasse.}}{2C^4H^5KO^6} + \underset{\text{Chaux.}}{CaO} = \underset{\text{Tartrate neutre de potasse.}}{C^4H^4K^2O^6} + \underset{\text{Tartrate neutre de chaux.}}{C^4H^4Ca''O^6} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Lorsque c'est la craie qu'on emploie, cette réaction s'accompagne d'un violent dégagement d'anhydride carbonique, aussi faut-il n'introduire ce corps que par petites portions successives. On s'arrête quand l'effervescence cesse et que la liqueur est neutre.

On filtre pour séparer le précipité et dans le liquide filtré on verse du chlorure de calcium : la totalité du tartrate de potasse se transforme alors en tartrate de chaux qui se précipite et en chlorure calcique qui reste dans la liqueur.

$$\underset{\text{Tartrate neutre de potasse.}}{C^4H^4K^2O^6} + \underset{\text{Chlorure de calcium}}{Ca''Cl^2} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{2KCl} + \underset{\text{Tartrate de chaux.}}{C^4H^4Ca''O^6}$$

On réunit les deux précipités de tartarte de chaux et on les met en suspension dans de l'eau, à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique;

il se produit du sulfate de chaux insoluble et de l'acide tartrique soluble.

$$\underset{\text{Tartrate calcique.}}{C^4H^4Ca''O^6} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SH^2O^4} = \underset{\text{Sulfate de chaux.}}{SCaO^4} + \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6}$$

On filtre, on évapore la liqueur filtrée et on l'abandonne ensuite au refroidissement; l'acide tartrique cristallise en gros cristaux. Ces cristaux sont hémièdres à droite.

L'acide paratartrique se rencontre à l'état de paratartrate acide de potasse dans les crèmes de tartre d'Autriche, de Hongrie, de Saintonge, etc. Après avoir extrait l'acide de ces tartres, comme nous venons de l'indiquer, on peut séparer l'acide paratartrique de l'acide tartrique par des cristallisations répétées. L'acide paratartrique cristallise en petites aiguilles qui se détachent en blanc sur les gros cristaux d'acide tartrique et qu'il est facile d'isoler mécaniquement. L'acide paratartrique s'obtient aussi artificiellement en soumettant à l'action de la chaleur l'éther tartrique ou le tartrate de cinchonine: cet acide est sans action sur la lumière polarisée, ses cristaux et ceux de ses sels ne présentent pas de facettes hémiédriques.

Lorsqu'on fait cristalliser le paratartrate double de soude et d'ammoniaque, on trouve un mélange de cristaux dont les uns sont hémièdres à droite, et les autres à gauche. Si l'on sépare mécaniquement ces cristaux et qu'on prépare à l'aide de chacun d'eux l'acide qui leur correspond, on trouve que cet acide n'est plus de l'acide paratartrique, mais bien de l'acide tartrique. Seulement l'acide préparé au moyen des cristaux hémièdres à droite est de l'acide tartrique ordinaire, tandis que celui qui est obtenu à l'aide des cristaux hémièdres à gauche, présente comme le sel dont il provient des facettes hémiédriques tournées vers la gauche, et dévie vers la gauche le plan de polarisation de la lumière; c'est l'acide tartrique gauche ou acide lévoracémique.

L'acide lévoracémique ne se détruisant pas par la fermentation, tandis que l'acide tartrique droit se détruit dans ces conditions, on peut encore user de ce moyen pour le préparer. Si l'on fait fermenter de l'acide paratartrique et qu'on extraye l'acide que la liqueur renferme, lorsque la fermentation est terminée, on obtient l'acide lévoracémique.

Réunis, les acides lévoracémique et dextroracémique se combinent avec production de chaleur, en formant de l'acide paratartrique.

L'acide paratartrique a donc une molécule double et doit seulement son inactivité, à ce que l'action dextrogyre de l'un des groupes qu'il renferme est neutralisée par l'action contraire de l'autre groupe.

Le paratartrate de cinchonine, sous l'influence d'une température de 170° prolongée pendant quelques heures, se modifie, et l'on peut alors extraire de ce sel l'acide tartrique inactif; cet acide diffère de l'acide paratartrique en ce que son inactivité est absolue et ne tient pas à une compensation.

Enfin, dans ces dernières années, on est parvenu à produire artificiellement un acide qui offre la composition et la plupart des propriétés de l'acide paratartrique, en soumettant l'acide dibromo-succinique à l'action de l'oxyde d'argent humide.

$$\underset{\text{Acide dibromo-succinique.}}{C^4H^4Br^2O^4} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2AgBr} + \underset{\text{Acide paratartrique artificiel.}}{C^4H^6O^6}$$

Cet acide diffère du véritable acide paratartrique en ce qu'il ne jouit pas de la propriété de se dédoubler en deux acides doués de propriétés optiques différentes.

Propriétés chimiques de l'acide tartrique. — Les diverses modifications de l'acide tartrique doivent être envisagées comme autant d'états allotropiques d'un même composé. En effet, les propriétés chimiques d'un ordre un peu élevé sont les mêmes pour tous ces corps.

1° L'acide tartrique est tétratomique. En effet, lorsqu'on dessèche à 130° du tartrate basique de plomb $PbO,C^4H^4PbO^6$, une molécule d'eau s'élimine et il se produit une tartrate $C^4H^2Pb^2O^6$ dans lequel quatre atomes d'hydrogène sont remplacés par deux atomes de plomb, ce métal fonctionnant ici avec une valeur de substitution égale à deux.

2° L'acide tartrique est bibasique : il forme donc avec les métaux positifs deux séries de sels, les uns acides ou mono-métalliques, les autres neutres ou bi-métalliques. Ces sels doivent être représentés par les formules :

$$\underset{\text{Tartrate acide.}}{\left.\begin{matrix} C^4H^2O^{2iv} \\ H^3HM' \end{matrix}\right\}O^4} \qquad \underset{\text{Tartrate neutre.}}{\left.\begin{matrix} C^4H^2O^{2iv} \\ H^3M'^2 \end{matrix}\right\}O^4}$$

3° Lorsqu'on fait réagir un tartrate mono-métallique sur une base polyatomique, comme l'hydrate d'antimoine $\left.\begin{matrix} Sb'' \\ H^3 \end{matrix}\right\}O^3$, l'hydrate de

fer au maximum $\left.\begin{matrix}Fe^{2vi}\\H^{6}\end{matrix}\right\}O^{6}$, et même certains acides ou anhydrides acides peu énergiques tels que l'acide borique $\left.\begin{matrix}B'''\\H^{3}\end{matrix}\right\}O^{3}$, ou l'anhydride arsénieux $As^{2}O^{3}$; le second atome d'hydrogène basique est remplacé par un groupe oxygéné, et l'on obtient des sels particuliers qui ont reçu le nom d'émétiques. Tels sont :

L'émétique d'antimoine ou émétique ordinaire, ou tartrate antimonico-potassique :

$$\left.\begin{matrix}C^{4}H^{2}O^{2iv}\\H^{2}(SbO)'K\end{matrix}\right\}O^{4}$$

L'émétique borique ou crème de tartre soluble ou tartrate borico-potassique :

$$\left.\begin{matrix}C^{4}H^{2}O^{2iv}\\H^{2}(BO)'K\end{matrix}\right\}O^{4}$$

L'émétique arsénieux ou tartrate arsénioso-potassique :

$$\left.\begin{matrix}C^{4}H^{2}O^{2iv}\\H^{2}(AsO)'K\end{matrix}\right\}O^{4}$$

L'émétique arsénique ou tartrate arsénico-potassique :

$$\left.\begin{matrix}C^{4}H^{2}O^{2iv}\\H^{2}(AsO^{2})'K\end{matrix}\right\}O^{4}$$

L'émétique de bismuth ou tartrate bismutho-potassique :

$$\left.\begin{matrix}C^{4}H^{2}O^{2iv}\\H^{2}(BiO)'K\end{matrix}\right\}O^{4}$$

L'émétique d'uranium ou tartrate uranico-potassique :

$$\left.\begin{matrix}C^{4}H^{2}O^{2iv}\\H^{2}(UO)'K\end{matrix}\right\}O^{4}$$

L'émétique de chrome ou tartrate chromico-potassique :

$$\left.\begin{matrix}C^{4}H^{2}O^{2iv}\\H^{2}(CrO)'K\end{matrix}\right\}O^{4}$$

L'émétique de fer ou tartrate ferrico-potassique :

$$\left.\begin{matrix}(C^{4}H^{2}O^{2iv})^{2}\\H^{4}(Fe^{2}O^{2})''K^{2}\end{matrix}\right\}O^{8}$$

Dans ces divers émétiques, le potassium peut être remplacé par un autre métal monoatomique, ou même par un autre métal diatomique. Toutefois, pour ceux de ces corps qui ne renferment

qu'un seul atome de potassium, cette dernière substitution entraîne le doublement de la molécule.

L'émétique d'antimoine (tartre stibié), s'obtient en faisant bouillir pendant une demi-heure un mélange de trois parties d'oxyde d'antimoine et de quatre parties de crème de tartre délayé dans l'eau. On filtre le liquide bouillant; l'émétique se dépose en cristaux par le refroidissement, ces cristaux correspondent à la formule :

$$\left(\begin{matrix} C^4H^2O^{2iv} \\ H^2(SbO)'K \end{matrix}\Big\}O^4\right)^2 + Aq.$$

Chauffé à 100°, l'émétique perd son eau de cristallisation.

L'émétique se dissout facilement dans l'eau. L'ammoniaque trouble à peine sa solution lorsqu'elle est étendue, mais, si elle est concentrée et chaude, ce réactif y produit un précipité blanc floconneux d'hydrate antimonieux. La potasse fait naître dans la même solution un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

Les acides minéraux, tels que l'acide azotique, l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, donnent dans les solutions d'émétique un précipité blanc qui n'est autre qu'un sous-sel d'antimoine.

$$\underset{\text{Émétique.}}{\begin{matrix} C^4H^2O^{2iv} \\ H^2(SbO)'K \end{matrix}\Big\}O^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\Big\}\right)} = \underset{\text{Chlorure. de potassium.}}{\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\Big\}} + \underset{\text{Acide tartrique.}}{\begin{matrix} C^4H^2O^{2iv} \\ H^4 \end{matrix}\Big\}O^4}$$

$$+ \underset{\text{oxychlorure d'antimoine.}}{SbO'Cl}$$

L'acide tannique produit dans les solutions d'émétique un précipité blanc de tannate d'antimoine. C'est le seul acide organique qui jouisse de cette propriété.

En présence de l'émétique, les solutions d'azotate d'argent, d'azotate de chaux, d'azotate de baryte et d'azotate de strontiane, donnent de l'azotate potassique en même temps qu'il se précipite un émétique argentique, calcique, tartrique, stronzique, etc.

Chauffés à 200°, tous les émétiques perdent de l'eau. Cette eau se forme aux dépens de l'hydrogène typique non basique de l'acide tartrique, et de l'oxygène du radical $(SbO)'$.

$$\underset{\text{Émétique d'antimoine.}}{\begin{matrix} C^4H^2O^{2iv} \\ H^2(SbO)'K \end{matrix}\Big\}O^4} = \underset{\text{Eau.}}{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{Émétique d'antimoine desséché.}}{\begin{matrix} C^4H^2O^{2iv} \\ Sb'''K \end{matrix}\Big\}O^4}$$

Les émétiques desséchés constituent des tartrates tétra-métalli-

ques, dont un seul atome d'hydrogène est remplacé par du potassium, et les trois autres par un élément trivalent.

4° Si l'on maintient de l'acide tartrique en fusion pendant quelque temps, il perd une demi-molécule d'eau et il se produit de l'acide ditartrique $\left.\begin{matrix}(C^4H^2O^{2iv})^2\\ H^6\end{matrix}\right\}O^7$.

Si l'action de la chaleur est maintenue pendant plus longtemps, l'acide tartrique perd une molécule d'eau et donne de l'acide tartrique anhydre $C^4H^4O^5$.

L'acide tartrique anhydre est susceptible d'échanger un atome d'hydrogène contre un atome de métal; on obtient de telles combinaisons en versant la solution de ce corps dans celle des acétates de chaux, de baryte et de strontiane.

Si l'on chauffe l'acide tartrique anhydre à 150° avec un excès de massicot, il perd même une molécule d'eau et donne un sel qui résulte de la substitution de Pb à H^2.

Le premier anhydride tartrique est donc encore un acide diatomique, ce qui est une preuve de plus en faveur de la tétratomicité de l'acide tartrique.

5° Lorsqu'on chauffe fortement l'acide tartrique, le groupe tartrique est détruit, de l'eau et de l'anhydride carbonique se dégagent et il se forme de l'acide pyruvique $C^3H^4O^3$ ou de l'acide pyro-tartrique $C^5H^8O^4$.

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide pyruvique.}}{C^3H^4O^3}$$

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{2C^4H^6O^6} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{3CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Acide pyro-tartrique.}}{C^5H^8O^4}$$

6° Jusqu'ici on n'a obtenu avec l'acide tartrique que des éthers bialcooliques neutres et monoalcooliques acides. Il est probable qu'il pourrait en exister plusieurs autres genres.

7° Récemment on a substitué, dans les éthers tartriques bialcooliques, deux molécules d'acétyle à deux atomes d'hydrogène, en soumettant ces éthers à l'action du chlorure d'acétyle, ce qui démontre péremptoirement la tétratomicité de l'acide tartrique.

$$\underset{\text{Tartrate diéthylique.}}{C^4H^2O^{2iv}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\ OC^2H^5\\ OH\\ OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{2\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\ Cl\end{matrix}\right\})} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\})}$$

$$+ \quad C^4H^2O^{2}{}_{IV} \left\{ \begin{array}{l} OC^2H^3 \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{array} \right.$$

Tartrate
diacéto-diéthylique.

8° Calciné avec de la potasse caustique, l'acide tartrique se dédouble en acétate et oxalate potassiques.

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

9° L'acide tartrique traité par un mélange d'acide azotique monohydraté et d'acide sulfurique, se transforme en un produit de substitution nitré, que l'on nomme acide nitro-tartrique. Ce dernier abandonné à la décomposition spontanée à une température qui ne dépasse pas 30°, donne un acide nouveau, l'acide tartronique qui paraît être l'homologue inférieur de l'acide malique, c'est-à-dire avoir pour formule $C^3H^4O^5$.

Acide $C^5H^8O^6$. Cet acide, que M. Kékulé a obtenu en faisant agir l'oxyde d'argent humide sur l'acide bibromopyrotartrique, n'a pas été étudié jusqu'ici.

Acide citrique $C^6H^8O^7$. L'acide citrique s'extrait du jus de citron; on fait fermenter un peu ce jus pour en séparer les parties mucilagineuses, puis on le sature à chaud par de la craie, et pour plus de facilité on achève la saturation par de la chaux vive. Il se forme un précipité de citrate de chaux qu'on lave à l'eau chaude (ce précipité se dissout à froid) et qu'on décompose ensuite par l'acide sulfurique dilué. On sépare par le filtre le sulfate de chaux qui se produit et l'on fait cristalliser l'acide citrique. Jusqu'à ce jour l'acide citrique n'a pas été obtenu synthétiquement.

Propriétés. 1° L'acide citrique cristallise en prismes rhomboïdaux terminés par quatre faces trapézoïdales. Il est incolore, inodore et d'une saveur très-acide. Il se dissout dans les 3/4 de son poids d'eau froide, et dans la moitié de son poids d'eau bouillante. L'alcool le dissout également; ses cristaux renferment une molécule d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 100°.

2° L'acide citrique précipite la baryte et non la chaux; toutefois, la solution de citrate de chaux dépose en grande partie ce sel par l'ébullition.

3° L'acide citrique est un acide tétratomique. En effet, en dessé-

chant le citrate basique de cuivre $\left.\begin{matrix}(C^6H^4O^{3\,IV})^2\\ H^2Cu^3\end{matrix}\right\}O^8$, $\left.\begin{matrix}Cu''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$ + aq, on fait perdre à ce sel deux molécules d'eau, outre son eau de cristallisation, et il se forme deux molécules de citrate $\left.\begin{matrix}(C^6H^4O^3)^{IV}\\ Cu^2\end{matrix}\right\}O^4$, dans lesquelles Cu^2 tiennent la place de H^4.

4° L'acide citrique est tribasique; il est capable de donner, avec les métaux alcalins, trois séries de sels : les uns neutres et tri-métalliques, $\left.\begin{matrix}C^6H^4O^3\\ H\,M'^3\end{matrix}\right\}O^4$, les autres bi-métalliques et mono-acides, $\left.\begin{matrix}C^6H^4O^3\\ H.M'^2H\end{matrix}\right\}O^4$, les derniers, enfin, mono-métalliques et bi-acides, $\left.\begin{matrix}C^6H^4O^3\\ H.M'H^2\end{matrix}\right\}O^4$. On connaît de même trois séries d'éthers citriques qui correspondent à ces trois séries de sels.

5° Il existe aussi des éthers citriques dans lesquels H^3 étant remplacés par des radicaux d'alcool, un quatrième atome d'hydrogène est remplacé par l'acétyle. Ces éthers obtenus comme les éthers tartriques analogues, démontrent que l'acide citrique est tétratomique.

6° L'acide citrique, soumis à l'action de la chaleur, perd d'abord H^2O, et donne de l'acide aconitique.

$$\underset{\text{Acide citrique.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^4O^{3\,IV}\\ H^4\end{matrix}\right\}O^4} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide aconitique.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^3O^{3'''}\\ H^3\end{matrix}\right\}O^3}$$

Ce dernier corps ne saurait être considéré comme un anhydride citrique; en effet, un tel anhydride serait diatomique et l'acide aconitique a une basicité égale à trois. On est donc obligé d'admettre que l'eau éliminée s'est formée moitié aux dépens du radical, moitié aux dépens de l'hydrogène typique.

7° Lorsqu'on continue à faire agir la chaleur sur l'acide aconitique, de l'anhydride carbonique se dégage et il se produit un nouvel acide, l'acide itaconique :

$$\underset{\text{Acide aconitique.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^3O^{3'''}\\ H^3\end{matrix}\right\}O^3} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide itaconique.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^4O^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Chauffé plus fort, l'acide itaconique perd de l'eau et donne de l'acide pyro-citrique anhydre $C^5H^4O^3$. Celui-ci, dissous dans l'eau, reprend la molécule d'eau qu'il avait perdue; mais, au lieu de retourner à l'état d'acide itaconique, il donne un isomère de ce corps, l'acide citraconique.

Enfin, sous l'influence de l'acide iodhydrique ou de l'acide azotique, l'acide citraconique se transforme en un troisième isomère, l'acide mésaconique.

Nous avons parlé ailleurs des acides itaconique, mésaconique et citraconique (*voy.* Acides diatomiques et bibasiques non saturés).

7° Fondu avec de l'hydrate de potasse, l'acide citrique se transforme en oxalate et en acétate.

$$\underset{\text{Acide citrique.}}{C^6H^8O^7} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{2C^2H^4O^2}$$

ACIDES PENTATOMIQUES

On n'en connaît aucun jusqu'à ce jour.

Dans notre précédente édition, nous disions que l'acide citrique que nous avions rangé parmi les acides tétratomiques pour ne pas dépasser les faits, pourrait bien cependant être pentatomique. Cette hypothèse a cessé d'être admissible depuis que M. Vislicenus a remplacé dans cet acide 3H par de l'éthyle et 1H par de l'acétyle, sans que jamais il ait pu substituer l'acétyle à un cinquième H.

ACIDES HEXATOMIQUES

On connaît un acide hexatomique et monobasique, l'acide mannitique $C^6H^{12}O^7 = \left.\begin{matrix} C^6H^6O^{VI} \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^6$, et deux acides isomères hexatomiques et bibasiques, l'acide mucique et l'acide saccharique $C^6H^{10}O^8 = \left.\begin{matrix} C^6H^4O^{2VI} \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^6$.

L'acide mannitique a été obtenu par M. Gorup-Bésanez, en oxydant la mannite à l'aide du noir de platine.

L'acide saccharique s'obtient en oxydant la mannite, le sucre de canne, la glucose... etc., par l'acide azotique. L'acide mucique se prépare en oxydant de la même manière la lactose, la galactose, la dulcite et les gommes.

La nature hexatomique de l'acide saccharique ne saurait être douteuse depuis que l'on a obtenu un saccharate de plomb dans lequel H^6 sont remplacés par Pb^3.

AMIDES

Les amides sont aux acides ce que les ammoniaques composées sont aux alcools; ce sont des corps qui résultent du remplacement de l'hydrogène de l'ammoniaque par un radical acide. Nous suivrons, dans l'étude des amides, la même méthode que nous avons suivie dans l'étude des ammoniaques composées, c'est-à-dire que nous passerons successivement en revue les amides qui correspondent aux acides mono, di, triatomiques, etc.

AMIDES DÉRIVÉES DES ACIDES MONOATOMIQUES.

Les acides monoatomiques peuvent être envisagés comme contenant le résidu ΘH uni à un radical monoatomique. Ils ne peuvent donc perdre qu'une seule fois le groupe ΘH, et ne peuvent, par suite, donner naissance qu'à un seul résidu qui est toujours monoatomique.

Les radicaux acides monoatomiques peuvent se substituer à un, deux ou trois atomes d'hydrogène, dans l'ammoniaque; il se produit ainsi des amides

$$\text{primaires } \left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}Az, \quad \text{secondaires } \left.\begin{matrix}R\\R\\H\end{matrix}\right\}Az, \quad \text{et tertiaires } \left.\begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}\right\}Az.$$

Jamais on n'obtient de composés qui appartiennent au type de l'ammonium et qui renferment quatre radicaux acides : les corps qui, dans la série des amides, correspondraient aux alcalis quaternaires, n'existent pas.

Préparation des amides primaires. Ces corps peuvent être obtenus par quatre procédés différents.

1° On chauffe un sel ammoniacal; il se sépare une molécule d'eau et il reste une amide. On conçoit ce mode de formation : l'ammonium perd H^2, lesquels s'unissent à l'oxygène typique du sel pour former de l'eau. Il reste donc, d'une part, le groupe AzH^2, c'est-à-dire de l'ammoniaque moins un atome d'hydrogène, et, de l'autre, un radical monoatomique qui prend la place de cet atome d'hydrogène.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\AzH^4\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Acétate d'ammonium. — Eau. — Acétamide.

2° On traite un éther composé par l'ammoniaque, il se produit une amide et de l'alcool. Cette réaction est plus ou moins facile ; tantôt elle exige une température élevée, tantôt elle se fait à la température ordinaire.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Benzoate d'éthyle. — Ammoniaque. — Alcool. — Benzamide.

3° On fait agir le gaz ammoniac sur un chlorure acide ; il se produit du chlorure d'ammonium et une amide.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right) = \left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Chlorure de butyryle. — Ammoniaque. — Chlorure d'ammonium. — Butyramide.

4° On soumet un anhydride acide à l'action de l'ammoniaque ; il se forme en même temps une amide et un sel ammoniacal.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^5H^9O\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right) = \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\AzH^4\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Anhydride valérique. — Ammoniaque. — Valérate d'ammonium. — Valéramide.

En substituant, dans ces diverses réactions, des ammoniaques éthylées, méthylées, phénylées, etc..., à l'ammoniaque ordinaire, on obtient des amides dans lesquelles un second et même les deux autres atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux alcooliques.

Ainsi, en chauffant le benzoate d'aniline, on obtient la phényl-benzamide ou benzanilide.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\AzH^3(C^6H^5)\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Benzoate d'aniline. — Eau. — Phényl-benzamide ou benzanilide.

Préparation des amides secondaires et tertiaires. — On est parvenu à préparer les amides secondaires : 1° en faisant réagir les chlorures acides sur les amides primaires.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Acétamide. Chlorure d'acétyle. Diacétamide. Acide chlorhydrique.

2° Par l'action de l'acide chlorhydrique sur les amides primaires à une température élevée.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right) + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = AzH^4Cl + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Acétamide. Acide chlorhydrique. Chlorure d'ammonium. Diacétamide.

Quant aux amides tertiaires, Gerhardt les a obtenues en traitant les sels des amides secondaires par les chlorures acides.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^6H^4SO''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\C^7H^5O\\Ag\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Azoture d'argent, de benzoïle et de sulfophényle. Chlorure d'acétyle. Chlorure d'argent.

$$+ \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^6H^4SO''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\C^7H^5O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}Az$$

Azoture d'acétyle, de benzoïle et de sulfo-phényle.

Propriétés. Les propriétés des monamides primaires et secondaires sont seules bien connues.

Propriétés des monamides primaires. 1° Chauffées avec de l'eau dans un tube scellé à la lampe, à la température de 200° environ, ces amides absorbent une molécule d'eau et se transforment dans le sel ammoniacal de l'acide dont elles renferment le radical.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + H^2O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\AzH^4\end{matrix}\right\}O$$

Acétamide. Eau. Acétate d'ammonium.

La même réaction a lieu lorsqu'on chauffe les amides avec des agents hydratants, comme les bases alcalines ou les acides minéraux dilués. Seulement, dans ce cas, au lieu du sel d'ammonium, on obtient les produits de sa décomposition par les réactifs employés. Ainsi, chauffe-t-on l'acétamide avec l'acide sulfurique, il se produit du sulfate ammonique et de l'acide acétique : traite-t-on le même corps par la potasse, il se forme de l'acétate de potassium et de l'ammoniaque.

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right) + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2 = \begin{matrix}SO^{2''}\\(AzH^4)^2\end{matrix}\Big\}O^2$$

Acétamide. Eau. Acide sulfurique. Sulfate ammonique

$$+ 2\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Acide acétique.

$$\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\Big\}Az + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\Big\}Az$$

Acétamide. Hydrate de potassium. Acétate de potassium. Ammoniaque.

2° Soumises à l'action des chlorures acides, les amides perdent de l'acide chlorhydrique et donnent naissance à une amide secondaire ; traitées par les éthers iodhydriques, elles produisent de l'acide iodhydrique et une ammoniaque mixte, renfermant à la fois un radical d'acide et un radical d'alcool.

3° Traitées par le perchlorure de phosphore, elles donnent un chlorure qui peut être considéré comme le chlorhydrate du nitryle correspondant à l'amide employée, en même temps que de l'oxychlorure de phosphore et de l'acide chlorhydrique prennent naissance.

$$\begin{matrix}C^7H^5O\\H\\H\end{matrix}\Big\}Az + PCl^5 = PCl^3O + \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\} + C^7H^{5'''}Az.HCl$$

Benzamide Perchlorure de phosphore. Oxychlorure de phosphore. Acide chlorhydrique. Chlorhydrate de benzonitryle.

4° L'acide azoteux transforme les amides primaires en azote, en eau et en l'acide du radical contenu dans l'amide.

$$\begin{matrix}C^7H^5O\\H\\H\end{matrix}\Big\}Az + \begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$$

Benzamide. Acide azoteux. Azote. Acide benzoïque. Eau.

5° Fortement chauffées avec des corps déshydratants, comme l'anhydride phosphorique, ces amides perdent une molécule d'eau et donnent des composés nouveaux qui ont été désignés sous le nom de nitryles.

$$\begin{matrix}C^5H^9O\\H\\H\end{matrix}\Big\}Az = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O + C^5H^9Az$$

Valéramide. Eau. valéro-nitryle.

Les nitryles soumis à l'influence des agents d'hydratation absorbent deux molécules d'eau et donnent le même sel ammoniacal que fournirait l'amide qui leur a donné naissance, si on l'hydratait. Si les agents d'hydratation employés sont des bases ou des acides, au lieu du sel ammoniacal, on obtient les produits de sa décomposition.

$$\underset{\text{Valéro-nitryle.}}{C^5H^9Az} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Valérate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}$$

Soumis à l'influence de l'hydrogène naissant, tout nitryle absorbe H^4 et se transforme en l'ammoniaque composée primaire de l'alcool correspondant à l'acide d'où il dérive.

$$\underset{\text{Acéto-nitryle.}}{C^2H^3Az} + \underset{\text{Hydrogène}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Éthylamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}$$

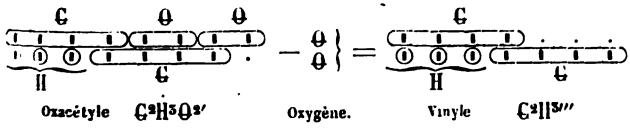
Le nitryle dérivé d'un acide donné a la même composition que l'éther cyanhydrique de la série inférieure. Ainsi, l'acéto-nitryle C^2H^3Az, a la même composition que le cyanure de méthyle $\left.\begin{matrix}CH^3\\CAz\end{matrix}\right\}$. Ces corps sont-ils identiques? On l'a cru pendant longtemps et il en est réellement ainsi dans la série des acides gras, mais dans la série aromatique, le fait est douteux. Il est probable, en effet, que les nitryles reproduiraient par l'hydratation les acides mêmes qui auraient servi à les préparer. Or, M. Cannizzaro a démontré que les éthers cyanhydriques de cette série, traités par les alcalis, donnent : non l'acide homologue de celui qui correspond à l'alcool dont ils dérivent, mais un isomère de cet acide. Il y a donc lieu de penser que l'isomérie observée entre les acides se poursuit plus avant et que les nitryles et les éthers cyanhydriques ne se confondent pas dans la série aromatique, à moins que les nitryles dérivés de l'acide benzoïque et de ses homologues ne soient les éthers cyanhydriques des phénols (*voir* Phénols), tandis que les nitryles des isomères des homologues de l'acide benzoïque seraient les éthers cyanhydriques des vrais alcools aromatiques, (comme cela est infiniment probable).

Les nitryles se combinent directement avec les acides chlorhydri-

que, bromhydrique et iodhydrique, comme cela résulte des expériences de M. Gauthier.

Les plus importantes réactions des nitryles tendent à faire considérer ces corps comme des monamines tertiaires dans lesquelles un radical triatomique serait substitué à H^3. Ainsi, l'acéto-nitryle serait $C^2H^{3\prime\prime\prime}Az$. Cette hypothèse, en effet, rend très-bien compte de la formation des nitryles au moyen des sels ammoniacaux, de l'action des agents hydratants sur eux, des caractères basiques qu'ils manifestent, et de la manière dont ils se comportent en présence de l'hydrogène naissant.

Lorsque d'un sel ammoniacal on retranche $2H^2O$, les deux H sont enlevés à l'ammonium, et les deux O au résidu halogénique de l'acide, lequel se compose d'un atome d'oxygène typique, c'est-à-dire tenant au carbone par une seule atomicité et d'un atome d'oxygène rivé au carbone par deux atomicités ; le résidu halogénique ainsi privé de ses deux O devient triatomique de monoatomique qu'il était d'abord,



et sature l'azote qui reste de l'ammonium.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} O \;=\; 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) \;+\; C^2H^{3\prime\prime\prime}Az$$

Acétate ammonique. — Eau. — Acétonitryle.

L'action des agents hydratants s'explique également bien, puisqu'elle est l'inverse de la précédente. La transformation des nitryles en monamines primaires s'explique encore. La fixation de H^2 sur un radical triatomique rend en effet ce dernier monoatomique, ce qui oblige l'azote à absorber deux autres H pour se saturer.

$$C^2H^{3\prime\prime\prime}Az \;+\; 2(H^2) \;=\; \left.\begin{matrix} (C^2H^3+H^2)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

Acétonitryle. — Hydrogène. — Éthylamine.

Enfin, l'union des nitryles avec les hydracides est chose naturelle, lès qu'on envisage les premiers de ces corps comme des ammoniaques composées.

Propriétés des amides secondaires. 1° Ces amides sont facilement solubles dans l'ammoniaque, elles sont franchement acides, et peuvent échanger leurs derniers atomes d'hydrogène contre des métaux. Les sels métalliques ainsi formés, se dissolvent dans l'ammoniaque en produisant des composés que Gerhardt regardait comme dérivant de deux molécules d'ammoniaque, mais qui, ne renfermant que des radicaux monoatomiques, doivent être envisagés plutôt comme dérivant d'une seule molécule d'ammoniaque dans laquelle H serait remplacé par AzH^4. Dans cette hypothèse les deux molécules seraient soudées par l'azote fonctionnant dans l'une d'elle comme pentatomique.

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4SO''\\ H\end{matrix}\right\}O\right)'\\ C^7H^5O'\\ Ag\end{matrix}\right\}Az + AzH^3 = \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4SO''\\ H\end{matrix}\right\}O\right)'\\ (C^7H^5O)'\\ (AzH^3Ag)'\end{matrix}\right\}Az$$

Azoture de sulfophényle de benzoïle et d'argent. — Ammoniaque. — Azoture de sulfophényle de benzoïle et d'argent-ammonium.

2° Suivant Gerhardt, le perchlorure de phosphore agit sur les amides secondaires de la même manière que sur les amides primaires. Seulement, le produit au lieu de représenter la combinaison d'un nitryle avec l'acide chlorhydrique représente la combinaison d'un nitryle avec un chlorure de radical acide.

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4SO''\\ H\end{matrix}\right\}O\right)'\\ C^7H^5O\\ H\end{matrix}\right\}Az + PCl^5 = PCl^3O + \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Sulpho-phénylamide. — Perchlorure de phosphore. — Oxychlorure de phosphore. — Acide chlorhydrique.

$$+ \; C^7H^{3\prime\prime\prime}Az.C^6H^4SO.HO,Cl$$

Chlorure de sulfophényl-benzamidyle.

Ce chlorure se décompose par la chaleur en un chlorure acide et un nitryle.

AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES

Nous devons passer séparément en revue les amides des acides diatomiques et monobasiques et celles des acides diatomiques et bibasiques.

AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES ET MONOBASIQUES.

Ces acides peuvent donner lieu à trois classes d'amides :

1° Ils peuvent donner des diamides primaires, secondaires et tertiaires, par la substitution de leur radical à une, deux ou trois fois H dans une double molécule d'ammoniaque ;

2° En perdant ΘH, ils laissent un résidu monoatomique, lequel peut se substituer à un, deux ou trois H, dans le type simple AzH^3, et donner des monamides primaires, secondaires et tertiaires. De plus, ces acides renferment un atome d'hydrogène acide et un atome d'hydrogène alcoolique, et selon que c'est l'un ou l'autre de ces atomes d'hydrogène qui s'élimine dans le groupe ΘH, le résidu est neutre ou acide ; il en résulte que les amides qui renferment ce résidu seront elles-mêmes tantôt neutres, tantôt acides. Nous pouvons donc établir qu'aux acides de ce groupe correspondent trois classes d'amides :

1° Des diamides primaires, secondaires et tertiaires ;

2° Des monamides primaires, secondaires et tertiaires acides;

3° Des monamides primaires, secondaires et tertiaires neutres isomériques avec les précédentes.

L'hydrogène typique des amides acides peut être remplacé par des radicaux d'alcools. Les éthers de cette nature portent le nom d'améthanes, lorsqu'ils renferment le radical éthyle.

Les diamides des acides dont nous nous occupons ne sont pas encore connues.

On n'a pas encore préparé non plus les monamides neutres secondaires et tertiaires.

On connaît seulement de ce groupe les amides acides, primaires, secondaires et tertiaires; les amides neutres primaires, et les éthers des amides acides.

Monamides acides primaires. — Préparation. — *Premier procédé.* On obtient ces amides en soumettant à l'action de l'ammoniaque les dérivés monobromés ou monochlorés des acides monoatomiques de la même série. Ainsi, la glycolamide acide s'obtient à l'aide de l'acide chloracétique et de l'ammoniaque, et l'oxybutyramide acide, au moyen de l'ammoniaque et de l'acide bromo-butyrique.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2Cl\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + 2AzH^3 = \left.\begin{matrix}AzH^4\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta''\\ H^+\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$$

Acide chloracétique. — Ammoniaque. — Chlorure ammonique. — Glycolamide acide.

Deuxième procédé. On peut encore préparer ces amides en combinant les aldéhydes à l'ammoniaque, mélangeant avec de l'acide cyanhydrique les produits ainsi obtenus, et soumettant le mélange à l'action de l'acide chlorhydrique. Ce procédé n'est applicable que dans la série des acides gras, la seule où les aldéhydes puissent se combiner directement à l'ammoniaque. On obtient, dans ces réactions, l'amide d'un acide qui appartient à la série supérieure d'un terme à celle dont on a pris l'aldéhyde. Ainsi, avec l'aldéhyde ordinaire $C^2H^4\Theta$, qui appartient à la série dont l'hydrocarbure fondamental est l'hydrure d'éthyle C^2H^6, on donne naissance à la lactamide acide. Celle-ci appartient à la série dont l'hydrocarbure fondamental est l'hydrure de propyle C^3H^8, homologue supérieur de l'hydrure d'éthyle.

$$C^2H^4\Theta + CAzH + H^2\Theta = C^3H^7Az\Theta^2$$

Aldéhyde acétique. — Acide cyanhydrique. — Eau. — Lactamide acide.

Troisième procédé. Dans la série aromatique, on peut encore préparer ces corps en réduisant par le sulfhydrate d'ammoniaque, les acides monoatomiques mononitrés. Ces derniers résultent de l'action de l'acide azotique fumant sur les acides monoatomiques eux-mêmes.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + AzH\Theta^3 = \left.\begin{matrix}C^7H^4(Az\Theta^2)\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Acide benzoïque. — Acide azotique. — Acide nitro-benzoïque. — Eau.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^7H^4(Az\Theta^2)\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + 6\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}S\\ S\end{matrix}\right\}\right)$$

Acide nitro-benzoïque. — Hydrogène sulfuré. — Soufre

$$+ 4\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + 2\left[\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^7H^4\Theta''\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az\right]$$

Eau. — Oxybenzamide acide.

Quatrième procédé. La glycolamide acide se produit dans l'hydratation de certains corps qui existent tout formés dans les sécrétions animales. Ces corps sont des amides mixtes, qui renferment, outre le radical $C^2H^3O^2$, le radical d'un autre acide. Les agents d'hydratation les dédoublent en cet autre acide et en amide glycolique acide.

$$\left(\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ H \end{matrix}\Big\}\,O\right)'\Big\}Az + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}\,O = \left(\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ H \end{matrix}\Big\}\,O\right)'\Big\}Az + \begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\Big\}\,O$$

Acide hippurique. — Eau. — Glycolamide acide. — Acide benzoïque.

Propriétés. 1° Ces monamides peuvent fonctionner à la manière des acides où à la manière de l'ammoniaque. Les fait-on agir sur les bases, elles échangent H contre un métal et donnent des sels bien définis; les fait-on agir sur un acide, elles s'y combinent directement à la manière de l'ammoniaque et produisent également des sels bien définis, capables de former avec les sels métalliques un grand nombre de sels doubles.

$$C^2H^3AzO^2 + \begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\Big\}\,O = C^2H^4KAzO^2 + H^2O$$

Glycolamide acide (glycocolle). — Potasse. — Glycolamidate de potassium. — Eau.

$$C^2H^5AzO^2 + HCl = C^2H^5AzO^2,HCl$$

Glycocolle. — Acide chlorhydrique. — Chlorhydrate de glycocolle.

2° Les sels d'argent de ces amides, traités par le chlorure d'un radical acide fournissent du chlorure d'argent et une amide secondaire, celle-ci résulte de la substitution du radical acide à un second atome d'hydrogène.

$$\left(\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ Ag \end{matrix}\Big\}\,O\right)\Big\}Az + C^7H^5O\Big\}Cl = Ag\Big\}Cl + \left(\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ H \end{matrix}\Big\}\,O\right)'\Big\}Az$$

Glycolamidate d'argent. — Chlorure de benzoïle. — Chlorure d'argent. — Acide hippurique.

Tous les composés animaux qui donnent du glycocolle, lorsqu'on les hydrate, ont une constitution analogue à celle de l'acide hippurique.

3° Les amides de cette classe ne se transforment jamais en sels alcalins de l'acide qui leur correspond et en ammoniaque, sous l'influence des alcalis; cela tient à ce qu'une telle réaction donnerait

naissance à un sel bi-métallique comme l'indique l'équation suivante,

$$\underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^5AzO^2} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Glycolate dipotassique.}}{C^2H^2K^2O^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

ce qui est impossible, les acides d'où ces amides dérivent étant seulement monobasiques.

4° Soumises à l'action de l'acide azoteux, ces amides donnent un dégagement d'azote; de l'eau est mise en liberté et l'acide auquel l'amide correspond devient libre.

$$\underset{\text{Glycocolle}}{\left.\left(\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Acide glycolique.}}{\begin{matrix}C^2H^2O''\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2}$$

$$+ \underset{\text{Eau.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{Azote.}}{\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\Big\}}$$

5° L'action des agents de déshydratation n'a point été examinée. Par analogie on pourrait supposer ces corps capables de perdre une molécule d'eau et de se transformer en une monamide dans laquelle H^2 seraient remplacés par un radical acide diatomique. De tels corps existent en effet dans les autres séries et portent le nom d'imides.

Monamides acides secondaires et tertiaires. — Ces corps ont été peu étudiés, on sait seulement, par les recherches de M. Heintz, qu'ils se produisent en même temps que les monamides primaires, lorsqu'on prépare celles-ci par le premier procédé que nous avons indiqué. Ces amides contiennent naturellement un nombre d'atomes d'hydrogène basique égal au nombre de résidus introduits dans la molécule; les amides secondaires sont donc bibasiques et les amides tertiaires tribasiques.

Le mode de formation de ces composés est exprimé par les équations suivantes :

$$\underset{\text{Acide chloracétique.}}{2(C^2H^5ClO^2)} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{3AzH^3} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{2(AzH^4Cl)} + \underset{\text{Acide diglycolamidique.}}{\left.\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^2O''\\H^+\end{matrix}\right\}O\right]'\\\left[\begin{matrix}C^2H^2O''\\H^+\end{matrix}\right\}O\right]'\\H\end{matrix}\right\}Az}$$

$$3C^2H^3ClO^2 + 4AzH^3 = 3AzH^4Cl + \left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H^+\end{matrix}\right\}O\right]' \\ \left[\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H^+\end{matrix}\right\}O\right]' \\ \left[\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H^+\end{matrix}\right\}O\right]'\end{matrix}\right\}Az$$

Acide chloracétique. — Ammoniaque. — Chlorure ammonique. — Acide triglycolamidique.

NOMENCLATURE ET ÉNUMÉRATION DES COMPOSÉS CONNUS DE CE GROUPE. Jusqu'à ces derniers temps, aucune nomenclature sérieuse n'avait été tentée pour ces corps ; tout au plus avait-on proposé de faire leur nom en ajoutant la désinence, *amique*, aux noms des acides monoatomiques de la même série. C'est d'après ce principe que le glycocolle $C^2H^5AzO^2$, a été appelé acide acétamique; le composé analogue de la série benzoïque, acide benzamique, etc.

Il est clair que cette nomenclature ne saurait être adoptée, car elle rapproche ces composés des acides monoatomiques, tandis qu'ils appartiennent en réalité au groupe des acides diatomiques. Récemment M. Heintz a proposé de dénommer ces corps en ajoutant la désinence, *amidique*, au nom de l'acide diatomique dont ils renferment les éléments. En faisant précéder ce nom par les particules *mono*, *di* ou *tri* on indique de plus si l'amide est du premier, du second ou du troisième degré, la particule *mono* peut se supprimer.

D'après ces règles, les trois amides acides dérivées de l'acide glycolique se nomment : acide glycolamidique, acide diglycolamidique, acide triglycolamidique;

L'amide acide dérivée de l'acide lactique : acide lactamidique, etc.

C'est à cette nomenclature que nous nous en tiendrons.

Les corps actuellement connus de ce groupe sont les suivants :

1° Dans la série des acides $C^nH^{2n}O^3$:

L'acide glycolamidique . . . $\left\{\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H^+\end{matrix}\right\}O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}Az$ — Synonymie. GLYCOCOLLE. SUCRE DE GÉLATINE, ACIDE ACÉTAMIQUE.

L'acide diglycolamidique . . $\left\{\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H^+\end{matrix}\right\}O\right]' \\ \left[\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H^+\end{matrix}\right\}O\right]' \\ H\end{matrix}\right\}Az$

L'acide triglycolamidique . . $\left\{\begin{array}{l}\left[\begin{array}{l}C^2H^2O'' \\ \quad H+\end{array}\right\} O\Big]' \\ \left[\begin{array}{l}C^2H^2O'' \\ \quad H+\end{array}\right\} O\Big]' \\ \left[\begin{array}{l}C^2H^2O'' \\ \quad H+\end{array}\right\} O\Big]' \\ \qquad\qquad\qquad\quad H \\ \qquad\qquad\qquad\quad H\end{array}\right\} Az$

L'acide lactamidique. . . . $\left\{\begin{array}{l}\left[\begin{array}{l}C^3H^4O'' \\ \quad H+\end{array}\right\} O\Big]' \\ \qquad\qquad\qquad\quad H \\ \qquad\qquad\qquad\quad H\end{array}\right\} Az$ ALANINE.

L'acide oxybutyramidique. . $\left\{\begin{array}{l}\left[\begin{array}{l}C^4H^6O'' \\ \quad H+\end{array}\right\} O\Big]' \\ \qquad\qquad\qquad\quad H \\ \qquad\qquad\qquad\quad H\end{array}\right\} Az$

L'acide oxyvaléramidique. . $\left\{\begin{array}{l}\left[\begin{array}{l}C^5H^8O'' \\ \quad H+\end{array}\right\} O\Big]' \\ \qquad\qquad\qquad\quad H \\ \qquad\qquad\qquad\quad H\end{array}\right\} Az$ ACIDE AMIDO-VALÉRIQUE

L'acide oxycaproamidique. . $\left\{\begin{array}{l}\left[\begin{array}{l}C^6H^{10}O'' \\ \quad H+\end{array}\right\} O\Big]' \\ \qquad\qquad\qquad\quad H \\ \qquad\qquad\qquad\quad H\end{array}\right\} Az$ LEUCINE.

2° Dans la série des acides $C^nH^{2n-8}O^5$:

L'acide oxybenzamidique. . $\left\{\begin{array}{l}\left[\begin{array}{l}C^7H^4O'' \\ \quad H+\end{array}\right\} O\Big]' \\ \qquad\qquad\qquad\quad H \\ \qquad\qquad\qquad\quad H\end{array}\right\} Az$ ACIDE BENZAMIQUE, ACIDE AMIDO-BENZOÏQUE.

L'acide oxytoluamidique . . $\left\{\begin{array}{l}\left[\begin{array}{l}C^8H^6O'' \\ \quad H+\end{array}\right\} O\Big]' \\ \qquad\qquad\qquad\quad H \\ \qquad\qquad\qquad\quad H\end{array}\right\} Az$ ACIDE TOLUAMIQUE ACIDE AMIDOTOLUIQUE.

L'acide oxycuminamidique. . $\left\{\begin{array}{l}\left[\begin{array}{l}C^{10}H^{10}O'' \\ \quad H+\end{array}\right\} O\Big]' \\ \qquad\qquad\qquad\quad H \\ \qquad\qquad\qquad\quad H\end{array}\right\} Az$ ACIDE CUMINAMIQUE ACIDE AMIDOCUMINIQUE.

L'acide oxyanisamidique . . $\left\{\begin{array}{l}\left[\begin{array}{l}C^7H^5O''' \\ \quad H+ \\ \quad CH^3\end{array}\right\} O^2\Big]' \\ \qquad\qquad\qquad\quad H \\ \qquad\qquad\qquad\quad H\end{array}\right\} Az$ ACIDE ANISAMIQUE.

L'acide glycolamidique a été nommé sucre de gélatine parce qu'il a une saveur sucrée et qu'il se produit lorsqu'on soumet la gélatine à l'action des alcalis ou de l'acide sulfurique.

La leucine se rencontre dans l'économie animale; elle est très-abondante dans le pancréas.

Monamides neutres. Elles sont très-peu connues. La lactamide seule a été étudiée. On l'a obtenue par l'action de l'anhydride lactique sur l'ammoniaque.

$$\underset{\text{Anhydride lactique.}}{C^3H^4O''O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Lactamide neutre.}}{\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^3H^4O''\\ H-\end{matrix}\right\}O\right]'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az}$$

Cette amide lactique, soumise à l'influence des alcalis caustiques, se dédouble en lactate alcalin et ammoniaque.

$$\underset{\text{Lactamide neutre.}}{C^3H^7AzO^2} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Lactate de potasse.}}{C^3H^5KO^3} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

L'acide azoteux la transformerait sûrement en acide lactique, azote et eau.

$$\underset{\text{Lactamide.}}{C^3H^7AzO^2} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{AzHO^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Azote.}}{Az^2} + \underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^6O^3}$$

On ne sait pas comment agissent sur elle les déshydratants ; il se pourrait qu'ils lui fissent perdre H^2O et produisissent une amide neutre selon l'équation :

$$\underset{\text{Lactamide}}{\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^3H^4O''\\ H-\end{matrix}\right\}O\right]'\\ H^2\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Lactimide?}}{\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\ H-\end{matrix}\right\}Az}$$

Éthers des amides acides. On peut obtenir ces éthers :

1° En traitant les éthers diéthyliques des acides non amidés par une solution alcoolique d'ammoniaque.

$$\underset{\text{Lactate diéthylique.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O} \underset{\text{Lactamethane.}}{\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^3H^4O''\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right]'\\ H^2\end{matrix}\right\}Az}$$

2° En soumettant les anhydrides des acides non amidés à l'action d'une monamine primaire.

$$\underset{\text{Anhydride lactique.}}{C^3H^4O''O} + \underset{\text{Éthylamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{Lactéthylamide.}}{\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^3H^4O''\\ H\end{matrix}\right\}O\right]'\\ C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}Az}$$

3° En faisant agir une monamine primaire sur un acide monotomique monochloré ou monobromé.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2Cl\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az\right) = \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta''\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\ CH^3\\ H\end{matrix}\right\}Az$$

Acide chloracétique. Méthylamine. Méthyl-glycol-amide.

$$+ \left.\begin{matrix}CH^3\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az,HCl$$

Chlorhydrate de méthylamine

Propriétés. Dans la même série les composés obtenus par ces divers procédés ont mêmes formules brutes, mais ils ne sont pas identiques. Au moins est-il certain qu'il y a une différence entre les produits préparés par le premier procédé et les produits préparés par le second.

Tandis que la lactaméthane qui résulte de l'action de l'ammoniaque sur les éthers dialcooliques, se décompose, sous l'influence des alcalis, en éthyl-lactate et ammoniaque, la lactéthylamide obtenue par la réaction de l'éthylamine sur l'anhydride lactique se décompose, dans les mêmes conditions, en éthylamine et lactate. On peut exprimer cette isomérie en formules rationnelles, en admettant que, dans la lactaméthane, l'éthyle est substitué à l'hydrogène typique du résidu de l'acide lactique, tandis que, dans la lactéthylamide, ce même éthyle est directement substitué à l'hydrogène de l'ammoniaque. Les réactions précédentes s'expliquent alors fort bien, comme le montrent les équations suivantes :

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^3H^4\Theta''\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta\right]'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C^3H^4\Theta''\\ \Theta^2H^5\\ K\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}AZ$$

Lactaméthane. Potasse. Éthyl-lactate de potasse. Ammoniaque.

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^3H^4\Theta''\\ H-\end{matrix}\right\}\Theta\right]'\\ C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C^3H^4\Theta''\\ H\\ K\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$$

Lactéthylamide. Potasse. Lactate de potasse. Éthylamine.

Quant au corps obtenu par le troisième procédé, il y a lieu de supposer qu'il est identique avec celui que l'on obtient par le deuxième, mais on ne pourrait résoudre sûrement cette question, ces méthodes n'ayant jamais été appliquées toutes deux dans la même

série. Néanmoins la méthyl-glycol-amide, chauffée avec un alcali, dégage de la méthylamine, comme la lactéthylamide dégage de l'éthylamine. Cette analogie de réactions tend à prouver l'identité des produits préparés par les deux dernières méthodes.

La méthylglycolamide est isomérique avec la lactamide. Avant de connaître sa nature, on avait observé sa formation dans le dédoublement de la créatine et on lui avait donné le nom de sarcosine.

$$\underset{\text{Créatine.}}{C^4H^9Az^3O^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O} + \underset{\text{Sarcosine.}}{C^3H^7AzO^2}$$

AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES ET BIBASIQUES.

Le radical diatomique de ces acides peut se substituer à deux quatre ou six atomes d'hydrogène dans le type ammoniaque doublé; Il peut aussi se substituer à deux H dans le type ammoniaque simple ; de là des diamides primaires, secondaires et tertiaires et des monamides renfermant un radical diatomique. Ces dernières ont reçu le nom d'imides.

En second lieu, un acide diatomique et bibasique peut, en perdant OH, donner naissance à un résidu monoatomique, lequel, substitué à H, à H^2 ou à H^3 dans l'ammoniaque simple, donnera des monamides primaires, secondaires et tertiaires.

Monamides. Dans les acides bibasiques les deux atomes d'hydrogène typique sont tous deux fortement basiques. Quel que soit l'atome éliminé dans le groupe OH, celui qui reste a donc toujours des propriétés basiques. Par conséquent le résidu monoatomique est toujours identique à lui-même, et sa substitution à l'hydrogène de l'ammoniaque ne peut donner naissance qu'à une seule série d'amides, au lieu de produire deux séries d'amides isomères, comme nous avons vu que c'est le cas avec les acides diatomiques et monobasiques.

On ne connaît encore que les amides primaires de cet ordre.

Préparation. — *Premier procédé.* On obtient ces amides en distillant avec précaution un sel ammoniacal acide.

$$\left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ AzH^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \;=\; H^2O \;+\; \left.\begin{matrix} \left[\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ H \end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

Oxalate acide d'ammonium. — Eau. — Acide oxamique.

Deuxième procédé. On les obtient encore en décomposant les diamides par une quantité d'alcali inférieure de moitié à celle qui serait nécessaire pour en amener la décomposition complète.

$$\left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 \;+\; \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O \;=\; \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az \;+\; \left.\begin{matrix} \left(\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ K \end{matrix}\right\} O\right)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

Oxamide. — Potasse. — Ammoniaque. — Oxamate de potasse.

Troisième procédé. On fait bouillir une imide avec de l'eau.

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ Ag \end{matrix}\right\} Az \;+\; \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \;=\; \left.\begin{matrix} \left(\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ Ag \end{matrix}\right\} O\right)' \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az$$

Succinimide argentique. — Eau. — Succinamate d'argent.

Propriétés. 1° Les monamides de cette classe fonctionnent toutes comme des acides monoatomiques.

2° Comme elles ne diffèrent d'un sel ammoniacal acide que par les éléments d'une molécule d'eau, elles peuvent, sous les influences hydratantes, se transformer en ce sel ammoniacal acide.

$$\left.\begin{matrix} \left[\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ H \end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az \;+\; \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \;=\; \left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ (AzH^4) \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

Acide oxamique. — Eau. — Oxalate acide d'ammonium.

Lorsque les agents d'hydratation dont on fait usage sont un acide ou un alcali, au lieu d'un sel acide d'ammoniaque, on obtient les produits de sa décomposition par l'agent employé.

3° Les agents de déshydratation, comme l'acide phosphorique anhydre, font perdre de l'eau à ces corps et les transforment en imides.

$$\left.\begin{matrix} \left[\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H \end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az \;=\; \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \;+\; \left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

Acide succinamique. — Eau. — Succinimide.

4° L'acide azoteux détermine dans la solution de ces amides un dégagement d'azote, une molécule d'eau s'élimine et il se produit l'acide dont l'amide renferme les éléments.

$$\left[\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right]'\Big\}Az + \begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\Big\}\Theta = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta + \begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2$$

Acide oxamique. — Acide azoteux. — Eau. — Azote — Acide oxalique.

Nomenclature. On dénomme ces corps en remplaçant la terminaison du nom de l'acide dont ils dérivent par la désinence *amique*. Ainsi l'on dit : acide oxamique, acide succinamique, etc.

Diamides. On n'a préparé jusqu'à ce jour que des diamides primaires.

Préparation. — *Premier procédé.* On soumet à une distillation ménagée un sel neutre d'ammonium.

$$\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(AzH^4)^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2 = 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right) + \begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\Big\}Az^2$$

Oxalate neutre d'ammonium. — Eau. — Oxamide.

Deuxième procédé. On traite un éther neutre par l'ammoniaque aqueuse, il se produit une diamide et un alcool.

$$\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2 + 2\left(\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\Big\}Az\right) = \begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\Big\}Az^2 + 2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)$$

Succinate diéthylique. — Ammoniaque. — Succinamide. — Alcool.

Troisième procédé. On fait agir un chlorure de radical acide sur le gaz ammoniac sec.

$$\begin{matrix}R''\\Cl^2\end{matrix}\Big\} + 4\left(\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\Big\}Az\right) = 2\left(\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}R''\\H^2\\H^2\end{matrix}\Big\}Az^2$$

Chlorure d'un radical acide. — Ammoniaque. — Chlorure ammonique. — Diamide.

Ces trois procédés sont identiques aux trois premiers que nous avons indiqués à l'occasion des monamides primaires dérivées de acides monoatomiques.

Quatrième procédé. Par l'action de l'ammoniaque sur les imides.

$$\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\Big\}Az + \begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\Big\}Az = \begin{matrix}R''\\H^2\\H^2\end{matrix}\Big\}Az^2$$

Imide. — Ammoniaque. — Diamide.

Propriétés. 1° Ces amides peuvent absorber de l'eau et se transformer en sels neutres d'ammoniaque.

$$\left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = \left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ (AzH^4)^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

Oxamide. Eau. Oxalate neutre d'ammoniaque.

Si l'on se sert d'un acide ou d'un alcali comme moyen d'hydratation, on obtient les produits de décomposition du sel ammoniacal par ces agents.

2° Traités par une quantité de base moitié moindre que celle qui serait nécessaire à leur décomposition complète, ces corps donnent de l'ammoniaque et le sel alcalin d'une amide acide.

$$\left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ K \end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

Oxamide. Potasse. Oxamate de potasse. Ammoniaque.

3° Il est probable que sous l'influence des moyens de déshydratation, ces amides perdraient deux molécules d'eau et se transformeraient en nitryles identiques ou isomères avec les éthers cyanhydriques des glycols inférieurs de deux termes dans la série. En effet, nous avons vu que, lorsqu'on fait agir un alcali sur les dicyanhydrines des glycols, on obtient des acides diatomiques et bibasiques appartenant à des séries supérieures de deux termes à celles des glycols dont on a employé les dicyanhydrines. Toutefois la déshydratation directe des diamides n'a point encore été effectuée.

4° Chauffées seules, les diamides perdent de l'ammoniaque et se transforment en imides.

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

Succinamide. Ammoniaque. Succinimide.

5° L'acide azoteux régénère l'acide d'où dérive l'amide, en même temps qu'il se produit de l'eau et de l'azote.

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} AzO \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = \left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix}\right.\right.$$

Succinamide. Acide azoteux. Acide succinique. Azote

$$2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right)$$

Eau.

Imides. — Préparation. — *Premier procédé.* On obtient les imides en décomposant les diamides par la chaleur (voir plus haut).

Deuxième procédé. On les obtient encore en déshydratant les amides acides.

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)\\H^2\end{matrix}\right\}Az = H^2\Theta + \left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Amide acide. Eau. Imide.

Troisième procédé. On peut aussi préparer les imides en faisant agir l'ammoniaque sur un acide diatomique et bibasique anhydre.

$$C^4H^4\Theta^2.\Theta + AzH^3 = \left.\begin{matrix}C^4H^4\Theta^{2''}\\H\end{matrix}\right\}Az + H^2\Theta$$

Anhydride succinique. Ammoniaque. Succinimide. Eau.

Propriétés. 1° Les imides fonctionnent toujours comme acides monobasiques.

2° Sous l'influence des agents d'hydratation, les imides donnent les mêmes produits que les amides acides. Mais ils absorbent pour cela une quantité d'eau qui est la moitié plus considérable.

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)'\\H^2\end{matrix}\right\}Az + H^2\Theta = \left.\begin{matrix}R''\\AzH^4\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

Amide acide. Eau. Sel acide d'ammonium.

$$\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}Az + 2H^2\Theta + \left.\begin{matrix}R''\\AzH^4\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

Imide. Eau. Sel acide d'ammonium.

3° Probablement les imides pourraient, dans des conditions convenables, absorber l'ammoniaque et se transformer en diamides.

$$\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}Az + AzH^3 = \left.\begin{matrix}R''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Imide Ammoniaque. Diamide (*).

(*) Les imides dérivent des amides acides par élimination d'eau comme les nitryles dérivent par élimination d'eau des amides neutres. Or les nitryles fixent l'hydrogène naissant en donnant des ammoniaques composées. On pouvait supposer par analogie que l'hydrogène naissant se fixerait aussi sur les imides. Mais M. Oppenheim et moi nous sommes assurés que ce phénomène ne se produit pas.

Amides renfermant des radicaux alcooliques. Lorsque, dans la préparation des diamides, on substitue une ammoniaque composée à l'ammoniaque ordinaire, on obtient des amides qui renferment des radicaux d'alcools.

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right) = \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Oxalate d'éthyle. — Éthylamine. — Diéthyl-oxamide. — Alcool.

De même en substituant les monamines primaires à l'ammoniaque, dans la préparation des monamides acides, on obtient des monamides acides qui renferment des radicaux alcooliques.

$$(C^2H^5)H^5Az\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O^2 - H^2O = \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Sel acide d'éthyl-ammonium. — Eau. — Monamide acide monoéthylique.

On obtient des corps de même composition que ces derniers, mais neutres, lorsqu'on fait agir le gaz ammoniac sec sur un éther dialcoolique.

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + AzH^3 = \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$$

Oxalate d'éthyle. — Ammoniaque. — Oxaméthane. — Alcool.

Ces derniers corps se décomposent sous l'influence des alcalis en sels alcalins, ammoniaque et alcool.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Oxaméthane. — Potasse. — Oxalate de potasse. — Alcool. — Ammoniaque.

Leurs isomères, au contraire, obtenus à l'aide des ammoniaques composées, donnent par l'action des alcalis une ammoniaque composée, de l'eau et un sel alcalin.

$$\left(\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right)'\Big\}\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\Big\}Az + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right) = \begin{matrix}R''\\K^2\end{matrix}\Big\}\Theta^2 + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta$$

Monamide acide monoéthylique. — Potasse. — Sel de potasse neutre. — Eau.

$$+ \begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\Big\}Az$$

Éthylamine.

Les formules rationnelles que nous avons employées pour représenter ces isomères rendent bien compte de leur différence de propriétés. Elles montrent, en effet, que, dans les uns, le radical alcoolique est substitué à l'hydrogène typique du résidu acide, $\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\Big\}\Theta$, qui par suite est ramené à l'état de neutralité, tandis que dans les autres, ce radical d'alcool est substitué à un atome d'hydrogène de l'ammoniaque.

Ceux de ces corps qui renferment le radical éthyle substitué à l'hydrogène typique du résidu acide ont reçu le nom d'*améthanes*.

AMIDES DÉRIVÉES DES ACIDES D'UNE ATOMICITÉ SUPÉRIEURE A DEUX.

Les acides triatomiques peuvent, par élimination successive de $H\Theta$, donner naissance à des résidus mono, di ou triatomiques. Ces résidus se substituant dans les types simples et condensés

$$\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\Big\}Az, \qquad \begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\Big\}Az^2, \qquad \begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\Big\}Az^3$$

donneraient des monamides, des diamides et des triamides primaires, secondaires et tertiaires. On peut déduire d'un raisonnement analogue que les acides tétratomiques pourraient produire des monamides, des diamides, des triamides et des tétramides ; les acides pentatomiques des monamides, des diamides, des triamides, des tétramides et des pentamides... etc.

Lorsque les acides polyatomiques ont une basicité égale à leur atomicité, les divers résidus ne pouvant présenter aucun cas d'isomérie, aucun phénomène de ce genre ne s'observe dans les amides dont ils font partie. La basicité d'un résidu quelconque est alors égale à la

basicité de l'acide dont il dérive, diminuée du nombre de groupe ΘH éliminés. Il en résulte que l'amide la plus condensée, celle qui renferme le radical de l'acide, est neutre, tandis que les autres sont acides et présentent des basicités égales à celles des résidus qui servent à les constituer. On voit, d'après cela, que l'amide la plus condensée, étant neutre, celle dont la condensation est inférieure d'un degré est monobasique, celle dont la condensation est inférieure de deux degrés, bibasique... etc.

Lorsque les acides polyatomiques ont une basicité inférieure à leur atomicité, à l'exception du radical qui ne contient plus d'hydrogène typique, chaque résidu peut résulter de l'élimination d'un groupe ΘH renfermant un hydrogène positif ou d'un groupe ΘH renfermant un hydrogène négatif. Les résidus présentent donc alors des cas d'isomérie qui naturellement se retrouvent aussi dans les amides qui en dérivent.

Prenons pour exemple : 1° le cas d'un acide triatomique et monobasique; 2° le cas d'un acide triatomique et bibasique. Représentons un acide triatomique et monobasique par la formule générale $\left(\begin{matrix} R''' \\ H+ \\ H-H- \end{matrix}\right\}\Theta^3\Big)$. On pourra obtenir les résidus suivants : $\alpha\left(\begin{matrix} R''' \\ H-H- \end{matrix}\right\}\Theta^2\Big)'$ monoatomique et neutre, qui fournira des amides neutres; $\beta\left(\begin{matrix} R''' \\ H+ \\ H- \end{matrix}\right\}\Theta^2\Big)'$ monoatomique et monobasique, qui fournira des amides acides et monobasiques; $\gamma\left(\begin{matrix} R''' \\ H- \end{matrix}\right\}\Theta\Big)''$ diatomique et neutre qui donnera des diamides neutres; $\delta\left(\begin{matrix} R'' \\ H+ \end{matrix}\right\}\Theta\Big)''$ diatomique et monobasique qui donnera des diamides monobasiques; ε R''', triatomique et neutre qui donnera des triamides neutres.

Représentons de même un acide triatomique et bibasique par la formule générale $\left(\begin{matrix} R''' \\ H+H+ \\ H- \end{matrix}\right\}\Theta^3\Big)$. Nous verrons que cet acide fournira les résidus suivants : $\alpha\left(\begin{matrix} R''' \\ H+H+ \end{matrix}\right\}\Theta^2\Big)'$ monoatomique, comme radical, et bibasique, comme acide, qui pourra produire des monamides acides bibasiques; $\beta\left(\begin{matrix} R''' \\ H+ \\ H- \end{matrix}\right\}\Theta^2\Big)'$ monoatomique, comme radical, et

monobasique, comme acide, qui pourra donner naissance à des monamides acides monobasiques; $\gamma \left(\begin{matrix} R''' \\ H+ \end{matrix}\right\} \Theta\Big)''$ diatomique, comme radical, et monobasique, comme acide, qui donnera des diamides monobasiques; $\delta \left(\begin{matrix} R''' \\ H- \end{matrix}\right\} \Theta\Big)''$ diatomique et neutre, qui fournira des diamides neutres; ε R''', triatomique et neutre qui donnera des triamides neutres.

En représentant par des formules générales les acides tétra, penta, hexatomiques, et épuisant sur ces formules toutes les combinaisons que l'on peut obtenir par élimination de ΘH, on trouve aisément toutes les amides isomères ou non auxquelles ils peuvent donner naissance.

Toutefois, il faut bien avouer que nous sommes ici dans la théorie. On connaît, en effet, très-peu d'amides dérivées d'acides d'une atomicité supérieure à deux.

Celles qui sont connues sont :

1° La malo-diamide neutre :

$$\left.\begin{matrix} \left(\begin{matrix} C^4H^5O^{2'''} \\ H- \end{matrix}\right\} \Theta\Big)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az$$

2° La malo-diamide acide connue sous le nom d'asparagine et qui s'extrait de certains végétaux étiolés :

$$\left.\begin{matrix} \left(\begin{matrix} C^4H^5O^{2'''} \\ H+ \end{matrix}\right\} \Theta\Big)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$$

3° La monamide malique acide bibasique (acide aspartique), obtenue par l'action des bases sur l'asparagine, ou par l'hydratation de la fumarimide au moyen de l'acide chlorhydrique bouillant :

$$\left.\begin{matrix} \left(\begin{matrix} C^4H^5O^{2'''} \\ H+H+ \end{matrix}\right\} \Theta\Big)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

4° L'acide tartramique, ou monamide tartrique acide et monobasique :

$$\left.\begin{matrix} \left(\begin{matrix} C^4H^2O^{2\text{IV}} \\ H^{-2} \\ H+ \end{matrix}\right\} \Theta^3\Big)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

5° La tartramide ou diamide tartrique neutre :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^4H^2O^{2\,IV}\\ H^{-2}\end{matrix}\right\}O^2\right)''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

6° L'acide phényl-citrobiamique, ou di-phényl-diamide citrique acide monobasique :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4O^{3\,IV}\\ H^-H^+\end{matrix}\right\}O^2\right)''\\ (C^6H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

7° La phényl-citramide, ou phényl-triamide citrique neutre :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4O^{3\,IV}\\ H^-\end{matrix}\right\}O\right)'''\\ (C^6H^5)^3\\ H^3\end{matrix}\right\}Az^3$$

8° La citro-triamide neutre :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4O^{3\,IV}\\ H^-\end{matrix}\right\}O\right)'''\\ H^3\\ H^3\end{matrix}\right\}Az^3$$

On connaît en outre deux imides citriques :

La monimide phénylique qui est monobasique et a reçu le nom d'acide phényl-citramique :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4O^3\\ H^-H^+\end{matrix}\right\}O^2\right)''\\ C^6H^5\end{matrix}\right\}Az^2$$

La diimide phénylique neutre, ou phénylcitrimide :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4O^3\\ H^-\end{matrix}\right\}O\right)'''\\ (C^6H^5)^2\\ H\end{matrix}\right\}Az^2$$

On connaît enfin plusieurs amides d'acides polyatomiques tels que les acides méconique, coménique, etc. Mais comme l'atomicité de ces acides n'est point encore sûrement établie, on ne peut pour le moment donner une formule rationnelle satisfaisante à ces corps.

PHÉNOLS.

On donne le nom de phénols à des corps qui ont la même composition que les alcools de la série aromatique ou des séries moins

hydrogénées, mais qui diffèrent nettement de ces derniers par leurs propriétés. Il existe des phénols d'atomicité diverse.

Formation des phénols. Le phénol ordinaire C^6H^6O est le seul qui ait été produit synthétiquement. On peut, en effet l'obtenir par la réaction de l'acide azoteux sur l'aniline :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}O$$

Aniline (phénylamine). — Acide azoteux. — Azote. — Eau. — Phénol.

Tous les autres sont des produits pyrogénés dérivés d'autres composés organiques suivant une loi plus ou moins régulière, ou résultent du dédoublement de certains principes naturels.

$$C^7H^6O^5 = CO^2 + C^6H^6O^3$$

Acide gallique. — Anhydride carbonique. — Phénol pyrogallique.

$$C^{20}H^{22}O^{10} + 2H^2O = C^4H^{10}O^4 + 2CO^2 + 2C^7H^8O^2$$

Érythrine. — Eau. — Érythrite. — Anhydride carbonique. — Orcine (phénol diatomique).

Propriétés. Le phénol ordinaire C^6H^6O étant le seul bien étudié, c'est à lui que se rapportent les propriétés que nous allons énumérer ; il est probable d'ailleurs que ces propriétés sont également applicables aux autres phénols.

1° Le phénol échange un atome d'hydrogène contre un métal alcalin, par double décomposition, en présence des bases, c'est-à-dire à la manière des acides. Toutefois, les composés ainsi obtenus sont peu stables, une simple distillation avec l'eau les dédouble en phénol et base libre.

L'anhydride carbonique, en réagissant sur ces dérivés métalliques des phénols, s'y combine directement et les transforme en sels alcalins d'acides d'une série supérieure. Les dérivés métalliques des alcools et les sels proprement dits, ne paraissent pas jouir de cette propriété.

2° La combinaison ammoniacale du phénol peut, en se déshydratant, se transformer en un alcaloïde, l'aniline, dont les propriétés basiques sont très-prononcées, mais moins cependant que celles des vrais alcaloïdes alcooliques.

3° En faisant réagir les éthers iodhydriques sur le phénate de potasse, on obtient de vrais éthers mixtes, qui renferment le radical du phénol et le radical d'un alcool.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}$$

Phénate de potasse. — Iodure d'éthyle. — Phénate d'éthyle. — Iodure de potassium.

Les mêmes corps peuvent être formés d'une autre manière : l'acide salicylique $C^7H^6O^3$ se décompose, sous l'influence de la baryte, en anhydride carbonique et phénol. Lorsqu'on substitue, dans cette réaction, le salicylate de méthyle à l'acide salicylique on obtient le phénate de méthyle au lieu du phénol.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^4O''\\CH^3.H\end{matrix}\right\}O^2 + BaO = \left.\begin{matrix}CO''\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}\right\}O$$

Salicylate monométhylique. — Baryte. — Carbonate barytique. — Phénate de méthyle.

Jamais on n'obtient ces éthers par l'action directe du phénol sur les alcools.

Ces éthers diffèrent essentiellement de ceux qui ne renferment que des radicaux d'alcools et de ceux qui renferment des radicaux acides; pendant que ces deux dernières classes d'éthers se scindent sous l'influence des acides sulfurique et nitrique, et fournissent des dérivés correspondant à leurs deux générateurs, les éthers phéniques réagissent intégralement sur les acides sulfurique et nitrique en donnant des dérivés uniques analogues à ceux que fournit le phénol lui-même.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}AzO^{2''}\\H\end{matrix}\right\}O = C^7H^7(AzO^2)O + H^2O$$

Phénate de méthyle. — Acide azotique. — Nitrophénate de méthyle. — Eau.

4° Les phénols ne se combinent pas directement aux acides, mais sous l'influence des chlorures acides ils fournissent des composés qui résultent de la substitution d'un radical acide à l'hydrogène du phénol.

Ces corps analogues par leur composition, soit aux éthers composés, soit aux anhydrides mixtes, diffèrent nettement de ces deux classes de corps. Ils diffèrent des anhydrides mixtes en ce que l'eau ne les décompose pas, ils diffèrent des éthers composés en ce que l'acide nitrique réagit intégralement sur plusieurs de ces corps, notamment sur le phénol phosphorique, et en ce qu'ils paraissent, au lieu d'être neutres à la façon des éthers composés, capables de faire la double décomposition avec les bases comme le phénol lui-même.

5° Le phénol s'oxyde difficilement et son oxydation s'opère, sans perte d'hydrogène, avec formation d'un produit analogue au phénol.

Ce caractère éloigne le phénol des alcools qui dans ce cas perdent de l'hydrogène pour donner une aldéhyde, puis fixent de l'oxygène et se changent en acides.

6° Le chlore donne, avec le phénol, des dérivés de substitution sans qu'il y ait élimination d'hydrogène, les alcools au contraire perdent toujours deux atomes d'hydrogène auxquels le chlore ne se substitue pas.

7° Le phénol soumis à l'action de l'acide azotique échange un, deux ou trois atomes d hydrogène contre le radical nitryle AzO^2. Ces produits sont, comme le phénol, susceptibles de faire la double décomposition avec les bases, et ne reproduisent pas les corps générateurs sous l'influence des agents d'hydratation; les alcools, au contraire, échangent une seule fois H contre AzO^2. Le produit est un éther composé, parfaitement neutre et capable, en s'hydratant, de reproduire ses générateurs.

Les phénols sont donc des corps qui, tout en ayant la composition des alcools et quelques propriétés des acides, diffèrent essentiellement de ces deux classes de corps, et constituent une fonction chimique nettement définie.

Aux phénols polyatomiques paraissent se rattacher un grand nombre de principes colorants, soit que ces principes colorants soient eux-mêmes des phénols, ainsi que cela paraît être pour l'alizarine $C^{10}H^6O^3$; soit qu'ils en dérivent par oxydation et fixation d'ammoniaque.

$$\underset{\substack{\text{Orcine}\\ \text{(phénol diatomique)}}}{2C^7H^8O^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Orcéine.}}{2C^7H^7AzO^3} + \underset{\text{Eau.}}{4H^2O}$$

CONSTITUTION DES PHÉNOLS.

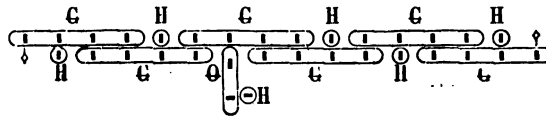
Les phénols ne sont point de vrais alcools, cela ressort nettement de leurs propriétés, et cela surtout est devenu évident depuis que, dans plusieurs séries, on connaît à la fois des phénols et des alcools qui leur sont isomères. Un tel fait se rencontre dans la série benzoïque et dans la série cuminique.

Dans la première de ces séries, on connaît, en effet, le phénol crésylique, et l'alcool benzylique qui ont tous deux pour formule C^7H^8O, et dans la seconde on connaît le thymol $C^{10}H^{14}O$ isomère de l'alcool cuminique.

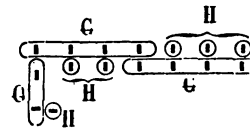
En quoi les phénols diffèrent-ils des alcools? M. Kékulé a proposé une théorie qui jusqu'ici est d'accord avec les faits, et qui rend compte de cette isomérie.

Nous avons vu que, selon lui, la benzine résulte de l'union de 6 atomes de carbone formant une chaîne fermée, dans laquelle chaque atome perd trois atomicités, la quatrième seule restant libre pour s'unir à l'hydrogène. Dans cet hydrocarbure, le groupement étant différent de ce qu'il est dans ceux de la série C^nH^{2n+2}, il est évident que lorsqu'on y substitue ΘH à H, on doit obtenir une espèce d'alcool différent des alcools ordinaires.

Si l'on représente, je suppose, cet alcool dérivé de la benzine (phénol), et l'alcool éthylique par les figures qui suivent :



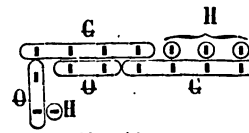
Phénol.



Alcool éthylique.

On constatera tout de suite entre ces deux corps, au point de vue de la constitution une différence capitale.

Dans l'alcool éthylique (comme dans tous les alcools), l'oxhydryle ΘH se trouve relié à un atome de carbone, dont deux autres atomicités sont saturées par de l'hydrogène. Il en résulte que cet hydrogène peut s'échanger contre de l'oxygène et rendre ainsi le composé électronégatif, c'est-à-dire transformer l'alcool en un acide, comme le montre la figure suivante :

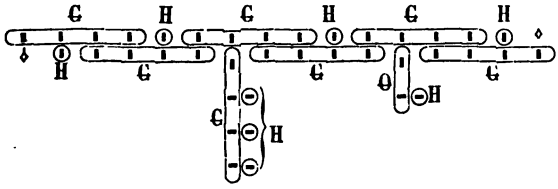


Acide acétique.

Dans le phénol, au contraire, l'oxhydryle est uni à un atome de carbone, dont tous les autres centres d'attraction sont saturés par du carbone; il est donc impossible de remplacer H^2 par Θ dans le voisinage du groupe ΘH, c'est-à-dire de transformer le phénol en un acide.

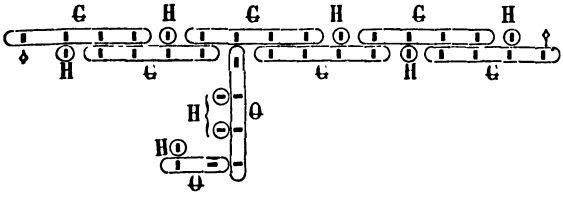
La constitution du phénol étant ainsi comprise, il est évident que ce corps ne saurait avoir d'isomères, et il n'en a pas en effet; mais ses homologues en ont qui sont des alcools véritables.

De même que le toluène, le xylène, etc., ne sont que la benzine dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux alcooliques, de même les homologues du phénol dérivent de ce dernier par la substitution de radicaux alcooliques à l'hydrogène, le phénol crésylique est par exemple du phénol méthylé :



On voit d'après ce dessin, que le phénol crésylique dérive du toluène par la substitution de ΘH à H dans la chaîne principale, et que cet oxhydryle se trouvant par suite dans les mêmes conditions que dans le phénol ordinaire, doit jouir des mêmes propriétés.

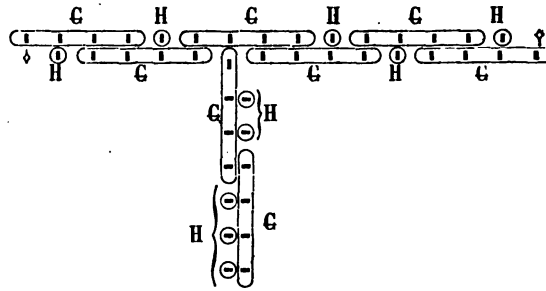
Mais qu'on suppose l'oxhydryle substitué à l'hydrogène dans le méthyle qui, dans notre dessin, forme une chaîne latérale.



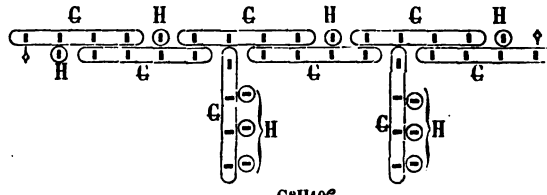
Le même atome de carbone qui porte cet oxhydryle porte aussi deux H qui, par suite, peuvent s'échanger contre Θ en donnant naissance à un acide. Le composé qui aura cette constitution devra donc présenter des caractères analogues à ceux des alcools proprement dits, ce qui a lieu en réalité.

A mesure qu'on s'élève dans la série aromatique, on peut concevoir pour un même terme de cette série plusieurs phénols et plusieurs alcools isomères, dérivant de plusieurs hydrocarbures également isomères.

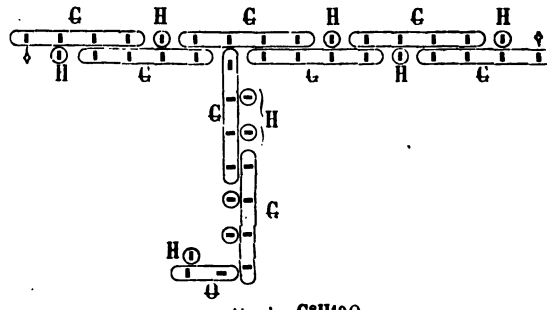
Ainsi, nous avons vu qu'il existe deux hydrocarbures répondant à la formule C^8H^{10}; chacun de ces hydrocarbures pourra fournir un alcool et un phénol.



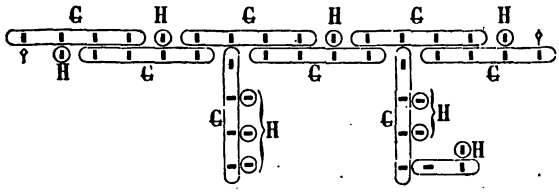
$= C^8H^{10}\alpha$



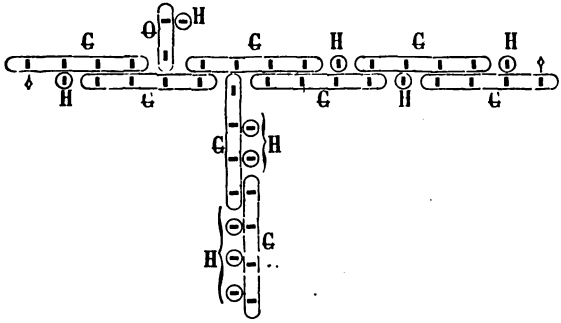
$= C^8H^{10}\beta$



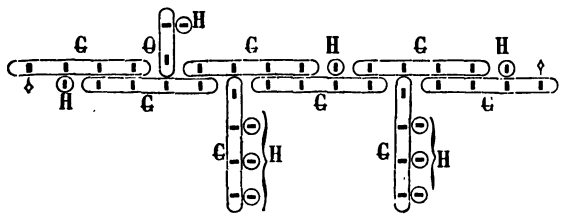
= Alcool $C^8H^{10}O\alpha$



= Alcool $C^8H^{10}OC$



= Phénol $C^8H^{10}O\alpha$



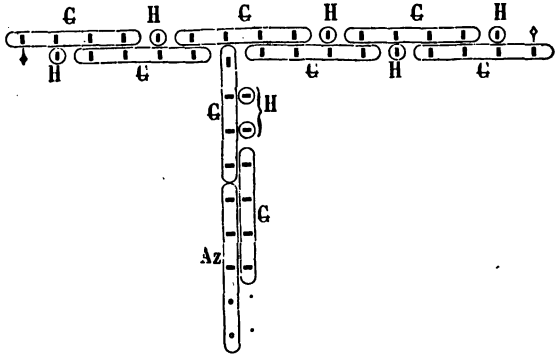
= Phénol $C^8H^{10}OC$

Ainsi donc, à chaque hydrocarbure homologue de la benzine correspond un phénol et un alcool, et ces deux corps diffèrent en ce que l'alcool provient de la substitution de OH à H sur la chaîne ou sur une des chaînes latérales, tandis que le phénol provient de la substitution de OH à H sur la chaîne principale.

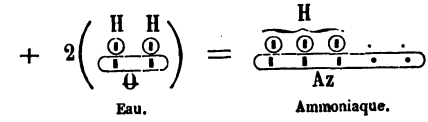
En nous occupant de la préparation des acides monoatomiques,

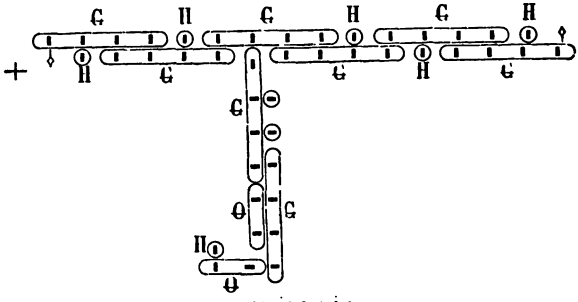
nous avons vu que les cyanures des radicaux alcooliques aromatiques donnent en s'hydratant des acides isomères de l'acide benzoïque et de ses homologues ; il est probable que les cyanures des radicaux des phénols donneraient, en s'hydratant, les vrais homologues de l'acide benzoïque.

Les dessins suivants montrent en effet que l'hydratation du cyanure de benzyle et du cyanure de crésyle doit produire deux acides isomères.

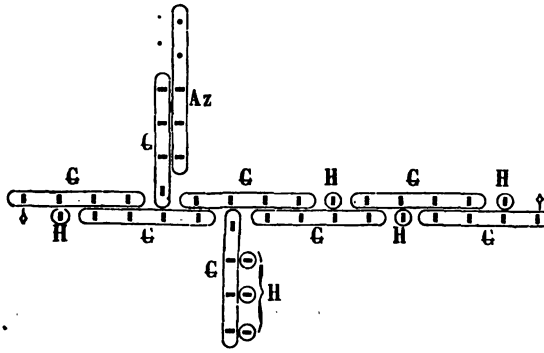


Cyanure de benzyle.

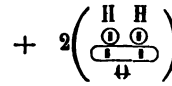




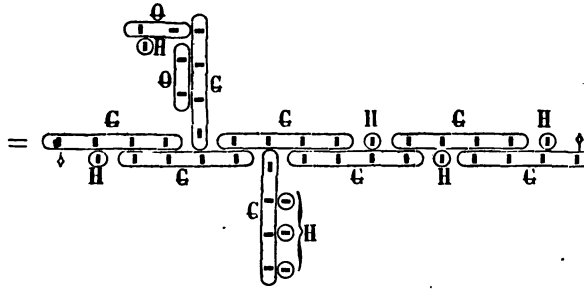
Acide alphatoluique.



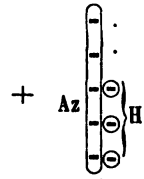
Cyanure de crésyle.



Eau.



Acide toluique de Noad.



Ammoniaque.

Nous avons dit, en parlant des hydrocarbures aromatiques, que la

théorie de M. Kékulé a l'inconvénient de ne pas expliquer simplement la combinaison de la benzine avec Cl^6 ou Br^6.

Quoi qu'il en soit, cette théorie, la seule jusqu'ici qui rende compte des nombreuses isoméries que l'on observe dans la série aromatique, doit reposer sur un fond de vérité, d'autant que la lacune que nous y avons signalée ne saurait être contre elle un argument sérieux, puisque après tout le groupement de la benzine peut très-bien se modifier sous l'influence du chlore ou du brome.

Liste des phénols actuellement connus. — 1° Phénols monoatomiques. Le phénol ordinaire que l'on extrait des huiles de houille, C^6H^6O.

Le phénol crésylique ou crésylol que l'on extrait de la créosote, C^7H^8O.

Le phénol phlorétique qui résulte du dédoublement de l'acide du même nom, $C^9H^{12}O$.

Le phénol thymotique ou thymol qui fait partie de l'essence de thym, $C^{10}H^{14}O$.

2° Phénols diatomiques. Le phénol pyrocatéchique ou pyrocatéchol $C^6H^6O^2$, obtenu par la distillation sèche du cachou.

Le phénol gaïacique, obtenu par la distillation de la résine de gaïac, et l'orcine obtenue par le dédoublement d'un érythride qui porte le nom d'érythrine. Ces deux phénols répondent tous deux à la formule $C^7H^8O^2$.

Le vératrol $C^8H^{10}O^2$, que l'on prépare en distillant un acide contenu dans des plantes du genre vératrum (acide vératrique).

3° Phénols triatomiques. Le phénol pyrogallique ou pyrogallol, obtenu par la distillation sèche de l'acide gallique, la franguline, la phloro-glucine, tous corps dont la formule est $C^6H^6O^3$.

Le phénol alizarique ou alizarine $C^{10}H^6O^3$, principe colorant de la garance (*Rubia tinctorum*).

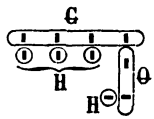
Peut-être faut-il ajouter à cette liste l'hématine, principe colorant du bois de campêche, dont la formule $C^{16}H^{14}O^6$ serait celle d'un phénol hexatomique, et l'œnoline, principe colorant du vin, dont la composition correspond à la formule $C^{10}H^{10}O^5$, d'un phénol pentatomique.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR L'ATOMICITÉ ET LA BASICITÉ.

Nous avons vu que ce qui constitue l'atomicité d'une molécule, c'est le nombre d'atomes d'hydrogène typique qu'elle contient, c'est-à-dire d'hydrogène facilement remplaçable par d'autres radicaux, tandis que la basicité exprime le nombre d'atomes d'hydrogène auxquels peuvent se substituer les métaux alcalins par voie de double décomposition au moyen des bases.

M. Kékulé a cherché à expliquer à quoi tiennent les propriétés de l'hydrogène typique et de l'hydrogène basique. Voici sa théorie, à laquelle nous nous rattachons :

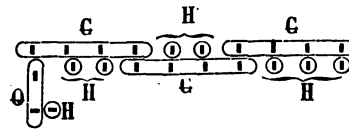
Dans les carbures d'hydrogène, tout l'hydrogène est uni directement au carbone, mais il se peut qu'un atome d'hydrogène soit éliminé et qu'un atome d'oxygène prenne sa place, seulement comme l'oxygène est diatomique, il ne se trouve point saturé après s'être uni au carbone par une de ses atomicités et par l'autre il se combine à un atome d'hydrogène.



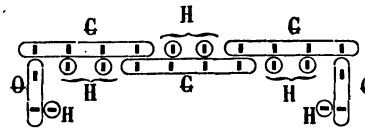
La figure ci-dessus représente la molécule oxygénée ainsi formée. On voit qu'elle renferme trois atomes d'hydrogène directement unis au carbone, et un quatrième atome d'hydrogène qui n'est uni au carbone que par l'intermédiaire de l'oxygène. Ce dernier est de l'hydrogène typique; l'oxygène qui sert de lien entre une molécule de carbone et une molécule d'hydrogène a été improprement appelé oxygène d'addition, nous conserverons ce nom faute de trouver mieux. On voit que si l'hypothèse de M. Kékulé est exacte, chaque atome d'oxygène d'addition doit rendre typique un atome d'hydrogène, de manière que l'atomicité d'une molécule soit toujours égale au nombre d'atomes d'oxygène d'addition qu'elle contient.

L'hydrogène rendu typique par le mécanisme que nous venons d'indiquer est de l'hydrogène alcoolique et les corps dont il fait

partie sont des alcools. Ainsi les figures suivantes représentent la composition du propyl-alcool et du propyl-glycol.



Propyl-Alcoo
$= C^3H^8O$

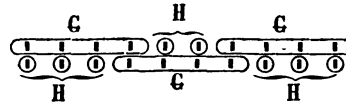


Propyl-glycol.
$= C^3H^8O^2$

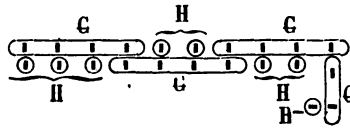
Pour que l'hydrogène typique devienne basique, il faut que, dans son voisinage le plus prochain, un second atome d'oxygène vienne se substituer à deux atomes d'hydrogène. On conçoit d'après cela, que si, dans un alcool polyatomique, la substitution se fait seulement, dans le voisinage d'un hydrogène typique et non dans le voisinage des autres, celui-là seul devient basique dans le voisinage duquel la substitution a eu lieu. Il en résulte que pour transformer tous les hydrogènes typiques en hydrogènes basiques il faut introduire autant d'atomes d'oxygène de substitution qu'il y a d'atomes d'oxygène d'addition.

Si l'on introduit une quantité mineure d'oxygène de substitution dans la molécule, le nombre d'hydrogènes devenus basiques, sera toujours égal au nombre d'atomes d'oxygène substitués. Ceci explique pourquoi un alcool polyatomique peut donner naissance à plusieurs acides, tous de même atomicité que lui, mais d'une basicité variable avec la quantité d'oxygène substitué qu'ils renferment.

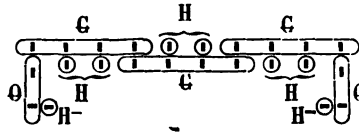
Les figures suivantes représentent la constitution de l'hydrure de propyle, de l'alcool propylique, du propyl-glycol, de l'acide propionique, de l'acide lactique et de l'acide malonique. L'hydrogène basique y est marqué du signe + et l'hydrogène seulement typique du signe −.



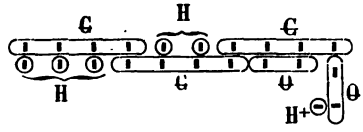
Hydrure de propyle C^3H^8



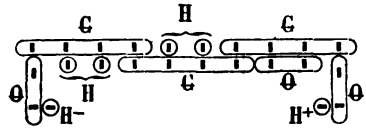
Alcool propylique C^3H^8O



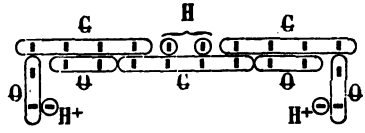
Propyl-glycol $C^3H^8O^2$



Acide propionique $C^3H^8O^2$



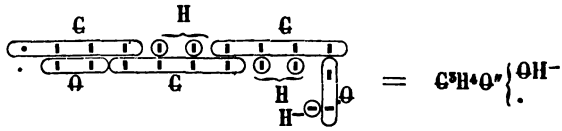
Acide lactique $C^3H^6O^3$



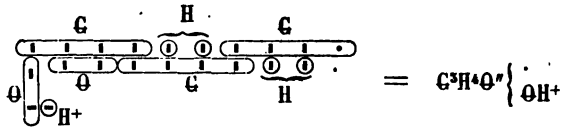
Acide malonique $C^3H^4O^4$

On y voit que l'acide lactique doit être monobasique quoique diatomique, tandis que l'acide malonique est diatomique et bibasique.

On y voit aussi que selon que l'on enlève à l'acide lactique le groupe OH^+ ou le groupe OH^-, on donne naissance à des résidus monoatomiques neutres ou acides.



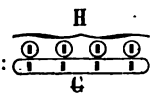
Résidu monoatomique neutre de l'acide lactique.

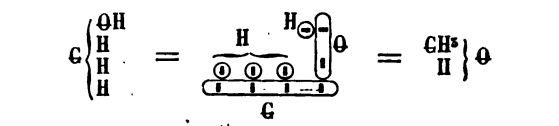


Résidu monoatomique acide de l'acide lactique.

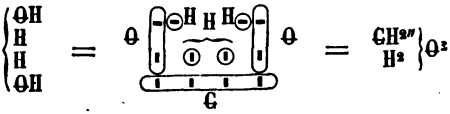
L'hypothèse de M. Kékulé se vérifie dans tous les cas observés à l'exception d'un seul, celui de l'acide carbonique.

L'acide carbonique n'existe pas, mais il existe des carbonates bimétalliques, il est donc certain que si cet acide existait, il serait bibasique. D'ailleurs, on connaît l'acide sulfo-carbonique $\left.\begin{matrix}\text{C}\text{S}'' \\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{S}^2$ qui est bibasique, ce qui revient au même. Or, l'acide carbonique doit être considéré comme le premier terme de la série à laquelle appartient l'acide lactique ; il semble donc qu'il devrait être seulement monobasique comme ses homologues, puisque, comme eux, il renferme un seul atome d'oxygène de substitution.

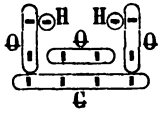
Pourtant l'anomalie de l'acide carbonique est facile à expliquer et n'infirme en rien les idées de M. Kékulé. L'hydrure de méthyle étant $\text{C}\text{H}^4 = :$  , l'alcool méthylique sera :



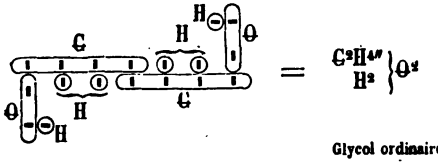
et le glycol méthylénique,



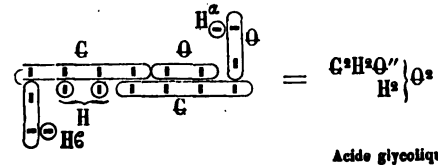
Il est bien évident que le méthyl-glycol ne contenant que deux atomes d'hydrogène non typique ne pourra pas en échanger 4 contre O^2, mais seulement 2 contre O. Représentons graphiquement cette substitution, nous aurons la figure :



Comme on le voit par cette figure, la molécule du méthyl-glycol ne renferme que deux atomes d'hydrogène non typique ; la substitution de l'oxygène à ces deux atomes fournit conséquemment une molécule dont les deux hydrogènes typiques ont chacun l'atome d'oxygène de substitution dans leur voisinage et par suite sont basiques. Le même fait ne saurait se produire avec un alcool qui renfermerait plus d'un atome de carbone, et par suite, plus de deux atomes d'hydrogène non typique. Alors, en effet, un des groupes OH se trouverait forcément séparé de l'oxygène de substitution et par conséquent renfermerait de l'hydrogène typique non basique. Les figures suivantes rendent cette explication facile à saisir.



Glycol ordinaire.



Acide glycolique.

Le groupe ΘH, qui renferme l'hydrogène désigné par la lettre α touche à l'atome d'oxygène substitué, tandis que le groupe ΘH, qui renferme l'hydrogène β, en est fort éloigné.

ALDÉHYDES.

On donne le nom d'aldéhydes à des corps qui tiennent le milieu entre les alcools dont ils dérivent par élimination d'hydrogène, et les acides dont ils diffèrent par l'oxygène qu'ils contiennent en moins.

Pour bien concevoir la formation des aldéhydes, nous devons rappeler que les alcools ont la propriété de perdre de l'hydrogène, auquel peut se substituer une quantité équivalente d'oxygène. Cette substitution s'accomplit en deux phases distinctes : d'abord, l'alcool se déshydrogène, puis il s'oxyde. Le produit intermédiaire déshydrogéné et non encore oxydé est une aldéhyde. On voit, d'après cela, que les alcools monoatomiques qui ne peuvent échanger qu'une seule fois H^2 contre Θ, doivent donner naissance à une seule aldéhyde, tandis qu'aux alcools diatomiques qui peuvent subir deux fois cette substitution doivent correspondre deux aldéhydes, et, d'une manière générale, aux alcools d'une atomicité égale à *n*, *n* aldéhydes.

Les aldéhydes qui dérivent des alcools monoatomiques sont les mieux connues.

ALDÉHYDES DÉRIVÉES DES ALCOOLS MONOATOMIQUES.

Elles contiennent deux atomes d'hydrogène de moins que les alcools et un atome d'oxygène de moins que les acides auxquels elles correspondent.

$C^2H^6Θ$	$C^2H^4Θ$	$C^2H^4Θ^2$
Alcool.	Aldéhyde.	Acide acétique.
$C^7H^8Θ$	$C^7H^6Θ$	$C^7H^6Θ^2$
Benzyl-alcool.	Benzyl-aldéhyde.	Acide benzoïque.

Préparation. — *Premier procédé.* On prépare les aldéhydes par

l'oxydation des alcools; de l'hydrogène se sépare à l'état d'eau et une aldéhyde prend naissance.

$$\underset{\text{Alcool amylique.}}{2C^5H^{12}O} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Aldéhyde valérique.}}{2C^5H^{10}O} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

Deuxième procédé. Les aldéhydes peuvent également se produire lorsqu'on fait agir le chlore sur un alcool étendu; mais comme le même résultat ne se réalise pas avec les alcools absolus, et que, d'ailleurs, cette formation d'aldéhyde par le chlore est toujours accompagnée de celle d'une certaine quantité d'acide, on doit admettre que le chlore, dans cette circonstance, agit uniquement comme agent d'oxydation.

Troisième procédé. On peut obtenir ces corps en distillant un mélange intime de formiate de chaux, et du sel de chaux de l'acide correspondant à l'aldéhyde que l'on veut préparer.

$$\underset{\text{Benzoate de chaux.}}{(C^7H^5O^2)^2Ca''} + \underset{\text{Formiate de chaux.}}{(CHO^2)^2Ca''} = \underset{\text{Carbonate calcique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2\right)} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2C^7H^6O}$$

Quatrième procédé. On fait agir l'hydrure de cuivre sur le chlorure d'un radical acide.

$$\underset{\text{Chlorure de benzoïle.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Hydrure de cuivre.}}{Cu^2H^2} = \underset{\text{Protochlorure de cuivre.}}{Cu^2Cl^2} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2C^7H^6O}$$

Ce procédé, dont la découverte est due à M. Chiozza, donne, d'ailleurs, fort peu de produit, attendu que la plus grande partie de l'hydrure de cuivre se décompose sans prendre part à la réaction.

Cinquième procédé. M. Lippemann a préparé l'aldéhyde benzoïque en traitant le chlorure de benzoïle par l'hydrogène naissant, qui se développe lorsqu'on fait agir de l'acide chlorhydrique gazeux très-sec sur l'amalgame de sodium.

Sixième procédé. On prépare un cyanure de radical acide en faisant agir le chlorure du même radical sur le cyanure de potassium, ou mieux sur le cyanure d'argent sec. L'hydrogène naissant, en réagissant sur ce cyanure d'acide, donne de l'acide cyanhydrique et une aldéhyde.

$$\underset{\text{Chlorure de benzoïle.}}{C^7H^5OCl} + \underset{\text{Cyanure d'argent.}}{AgCy} = \underset{\text{Chlorure d'argent.}}{AgCl} + \underset{\text{Cyanure de benzoïle.}}{C^7H^5OCy}$$

$$2C^7H^5OCy + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cy\end{matrix}\right\}\right) + 2C^7H^6O$$

Cyanure de benzoïle. — Hydrogène. — Acide cyanhydrique. — Aldéhyde benzoïque.

Septième procédé. Outre ces procédés, qui sont généraux, on peut préparer certaines aldéhydes par le dédoublement de principes naturels. Ainsi l'amygdaline, glucoside contenu dans les amandes amères, peut donner naissance à de l'aldéhyde benzoïque en se saponifiant sous l'influence des acides étendus ou de l'émulsine, ferment contenu dans les mêmes amandes.

$$C^{20}H^{27}AzO^{11} + 2H^2O = C^7H^6O + CHAz + 2C^6H^{12}O^6$$

Amygdaline. — Eau. — Aldéhyde benzoïque. — Acide cyanhydrique. — Glucose.

Huitième procédé. Les essences contenues dans les graines de certaines plantes renferment quelquefois des aldéhydes toutes formées. Ainsi l'essence de cumin contient l'aldéhyde cuminique $C^{10}H^{12}O$.

Neuvième procédé. La déshydratation d'alcools polyatomiques peut quelquefois donner naissance à des aldéhydes qui correspondent à des alcools monoatomiques; du moins on connaît un fait de ce genre. La glycérine ordinaire, distillée avec de l'acide phosphorique anhydre, donne naissance à de l'aldéhyde acrylique (acroléïne).

$$C^6H^8O^3 = 2H^2O + C^6H^4O$$

Glycérine. — Eau. — Aldéhyde acrylique.

Propriétés. Les aldéhydes, à quelque série qu'elles appartiennent, ont des propriétés qui leur sont communes à toutes. Mais il est aussi des propriétés qui distinguent les diverses séries. Nous étudierons d'abord les propriétés communes, puis les propriétés distinctives.

Propriétés communes à toutes des aldéhydes. 1° Les aldéhydes peuvent, sous les influences oxydantes les plus légères, et quelquefois même par le simple fait de leur exposition à l'air, absorber un atome d'oxygène et se transformer en acides monoatomiques.

$$2C^5H^{10}O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2C^4H^{10}O^2$$

Aldéhyde valérique. — Oxygène. — Acide valérique.

Cette propriété en fait de puissants réducteurs.

2° La potasse en fusion transforme les aldéhydes en sels de po-

tasse des acides monoatomiques correspondants, avec dégagement d'hydrogène.

$$\underset{\text{Aldéhyde cuminique.}}{C^{10}H^{12}O} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O \underset{\text{Potasse.}}{} = \underset{\text{Cuminate de potassium.}}{C^{10}H^{11}KO^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

3° L'hydrogène naissant, obtenu par l'action de l'eau sur l'amalgame de sodium, se combine directement aux aldéhydes, et transforme ces corps en alcools correspondants. Si l'aldéhyde appartient à une série non saturée, la réaction est encore la même, mais l'hydrogène naissant se fixe ensuite sur l'alcool formé et l'on obtient en dernier lieu un alcool saturé d'une autre série.

$$\underset{\text{Aldéhyde acétique.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Alcool ordinaire.}}{C^2H^6O}$$

$$\underset{\text{Aldéhyde acrylique.}}{C^3H^4O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Alcool allylique.}}{C^3H^6O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Alcool propylique.}}{C^3H^8O}$$

L'hydrogène naissant obtenu par le zinc et l'acide sulfurique ne paraît pas s'unir aux aldéhydes.

4° Lorsqu'on fait agir le perchlorure de phosphore sur une aldéhyde, une double décomposition a lieu; il se forme de l'oxychlorure de phosphore, en même temps qu'un composé qui représente l'aldéhyde employée dont l'oxygène a été remplacé par une quantité équivalente de chlore.

$$\underset{\text{Aldéhyde}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PCl^3O} + \underset{\text{Chlorure d'éthylidène.}}{C^2H^4Cl^2}$$

Les corps chlorés ainsi produits ont la même composition que les éthers dichlorhydriques des glycols et que les éthers chlorhydriques monochlorés des alcools de la même série.

$$\underset{\text{Chlorure d'éthylidène.}}{C^2H^4Cl^2} \qquad \underset{\text{Chlorure d'éthylène.}}{C^2H^4Cl^2} \qquad \underset{\text{Chlorure d'éthyle chlore.}}{C^2H^4Cl.Cl}$$

M. Beilstein avait admis l'identité des chlorures dérivés des aldéhydes avec les éthers chlorhydriques chlorés des alcools de la même série. Il appuyait son opinion sur des expériences qu'il avait faites dans la série acétique et dans la série benzoïque. Plus tard, cependant, M. Friedel démontra qu'une telle identité n'existait pas dans la

série valérique. Plus tard encore, j'ai montré qu'elle n'existait pas non plus dans la série benzoïque, contrairement aux idées émises par M. Beilstein. Si donc le chlorure d'éthyle chloré et le chlorure d'éthylidène sont identiques, ce qui paraît au moins douteux, c'est là un fait isolé qui ne se reproduit pas dans les autres séries. Les corps des trois classes indiquées plus haut doivent être considérés comme isomères.

5° L'acide sulfhydrique échange son soufre contre l'oxygène des aldéhydes : il se produit ainsi des aldéhydes sulfurées. Parfois, ces corps restent combinés à un excès d'acide sulfhydrique, mais il suffit de soumettre ces composés à l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique pour isoler l'aldéhyde sulfurée de l'hydrogène sulfuré qui se dégage. Ce dernier phénomène s'observe avec l'aldéhyde acétique.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^7H^6O} + \underset{\text{Hydrogène sulfuré.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Alhéhyde benzoïque sulfurée.}}{C^7H^6S} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

6° Lorsqu'on fait agir le chlore ou le brome sur une aldéhyde, on donne lieu à des phénomènes de substitution. Le produit monochloré ou monobromé est identique avec le chlorure ou le bromure du radical de l'acide qui correspond à l'aldéhyde, et les produits de substitution ultérieure ne sont autres que les produits de substitution de ces mêmes chlorures ou bromures.

$$\underset{\text{Aldéhyde acétique.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3O,Cl}$$

$$\underset{\text{Aldéhyde acétique.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Chlore.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle chloré.}}{C^2H^2ClO,Cl}$$

M. Wurtz a montré que les produits de substitution trichlorés des aldéhydes sont isomères et non identiques, comme on l'avait admis jusque-là, avec les corps que l'on obtient par l'action du chlore sur les alcools absolus (chloral, chloramylal, etc.).

7° Les aldéhydes font, toutes, la double décomposition avec les bisulfites alcalins.

$$\underset{\text{Aldéhyde acétique.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Bisulfite de soude.}}{SO''\left\{\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Bisulfite d'acetyl-sodium.}}{SO''\left\{\begin{matrix}ONa\\C^2\left\{\begin{matrix}H^3\\O\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Les composés qui se forment ainsi sont bien cristallisés et se dissolvent dans l'eau. Cette réaction, découverte par M. Bertagnini, a rendu de grands services pour la séparation des aldéhydes d'avec les corps auxquels elles sont souvent mélangées; de plus, sa généralité est telle que l'on peut s'en servir pour reconnaître si un corps remplit ou non la fonction d'aldéhyde.

8° L'aniline se combine aux aldéhydes, avec élimination d'eau, en donnant des diamines isomériques avec celles qui dérivent des glycols.

$$2C^2H^4O + 2\left(\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az\right) = \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \\ (C^6H^5)^2 \end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right)$$

Aldéhyde acétique. — Aniline. — Diéthylidène-diamine diphénylique. — Eau.

L'éthylidène-diamine diphénylique est isomérique avec l'éthylène-diamine diphénylique.

La réaction de l'aniline sur les aldéhydes est si générale, suivant M. Schiff, qu'elle peut, tout aussi bien que l'action du bisulfite de soude, servir à reconnaître si un corps remplit ou non la fonction d'aldéhyde.

9° Les métaux alcalins se dissolvent dans les aldéhydes, en dégageant une quantité d'hydrogène équivalente à celle du métal dissous.

$$2C^2H^4O + \left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} + 2C^2H^3KO$$

Aldéhyde. — Potassium. — Hydrogène. — Aldéhyde potassée (acétylure de potassium).

10° L'action simultanée de l'eau, de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique sur une aldéhyde, donne lieu à la formation d'un acide monobasique et diatomique d'une série supérieure, ou à la formation d'un amide du même acide. Dans la série des acides gras, ce sont surtout les amides qui se forment, tandis que dans la série aromatique ce sont les acides qui prennent naissance.

$$C^2H^4O + CAzH + H^2O = C^3H^7AzO^2$$

Aldéhyde acétique. — Acide cyanhydrique. — Eau. — Alanine (acide lactamidique).

$$C^7H^6O + CAzH + 2H^2O = C^8H^7(AzH^4)O^3$$

Aldéhyde benzoïque. — Acide cyanhydrique. — Eau. — Formobenzoïlate d'ammoniaque.

11° Les aldéhydes sont susceptibles de s'unir directement à l'acide acétique anhydre et probablement à d'autres anhydrides d'acides

monobasiques. De semblables composés s'obtiennent encore en soumettant à l'action de l'acétate d'argent les chlorures dérivés des aldéhydes au moyen du perchlorure de phosphore.

$$\underset{\text{Aldéhyde acétique.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Acide acétique anhydre.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Aldéhyde diacétique.}}{C^2H^4O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$\underset{\text{Chloro-Benzol.}}{C^7H^6Cl^2} + \underset{\text{Acétate d'argent.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Chlorure d'argent.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque diacétique.}}{C^7H^6O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Ces composés sont isomères avec les éthers diacétiques des glycols; ils en diffèrent en ce que, sous l'influence des alcalis, ils régénèrent une aldéhyde, au lieu de donner naissance à un alcool diatomique.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque diacétique.}}{C^7H^6O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acétate de potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$+ \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^7H^6O}$$

$$\underset{\text{Glycol. diacétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acétate de potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Glycol.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^{2''}\end{matrix}\right\}O^2}$$

Propriétés particulières aux diverses séries. On connaît des aldéhydes qui correspondent aux acides gras et qui répondent à la formule générale $C^nH^{2n}O$; d'autres qui ont pour formule générale $C^nH^{2n-2}O$, et qui correspondent aux acides $C^nH^{2n-2}O^2$. On en connaît, en outre, qui ont pour formule générale $C^nH^{2n-8}O$ et $C^nH^{2n-10}O$; elles correspondent : les premières, aux acides aromatiques $C^nH^{2n-8}O^2$, et les secondes aux acides $C^nH^{2n-10}O^2$.

Les propriétés des aldéhydes des deux premières séries sont les mêmes. Il en est de même de celles des aldéhydes des deux dernières séries.

Propriétés des aldéhydes qui répondent aux formules $C^nH^{2n}O$ et $C^nH^{2n-2}O$. 1° Soumis à l'influence d'une solution alcoolique de potasse, ces corps se résinifient.

2° Elles se combinent directement à l'ammoniaque en produisant des composés cristallisés. Ceux-ci représentent l'aldéhyde employée dont un atome d'hydrogène est remplacé par de l'ammonium.

$$\underset{\text{Aldéhyde acétique.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Aldéhydate d'ammoniaque (acétylure d'ammonium).}}{C^2H^3(AzH^4)O}$$

Traités par les acides, ces composés donnent un sel ammoniacal et de l'aldéhyde.

3° L'acide azotique les oxyde, mais ne donne pas de produits de substitution nitrée.

4° Lorsqu'on les dissout dans l'alcool absolu et qu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans le mélange, celui-ci s'échauffe et il se produit un composé qui représente une combinaison directe d'aldéhyde et de chlorure d'éthyle.

$$\underset{\text{Aldéhyde acétique.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Éthyl-chlorhydrine de l'aldéhyde.}}{C^2H^4O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Ces éthyls-chlorhydrines réagissent sur l'éthylate de soude, et le groupe C^2H^5O se substitue à leur chlore. Il en résulte des produits qui peuvent être envisagés comme des combinaisons d'une aldéhyde avec l'oxyde d'éthyle. Dans la série de l'aldéhyde ordinaire, cette combinaison a reçu le nom d'acétal.

$$\underset{\text{Éthyl-chlorhydrine de l'aldéhyde.}}{C^2H^4O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Éthylate de soude.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acétal.}}{C^2H^4O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Les corps analogues à l'acétal, chauffés avec de l'acide acétique, fournissent de l'acétate d'éthyle, et l'aldéhyde qu'ils contiennent devient libre.

$$\underset{\text{Acétal.}}{C^2H^4O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Acide acétique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$+ \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}\ (*)$$

5° L'acétal et les corps analogues se forment, mais difficilement, par l'action de l'éthylate de soude sur le chlorure d'éthylidène ou sur les corps de même nature.

6° Abandonnées à elles-mêmes, les aldéhydes de ce groupe ont une grande tendance à se transformer en produits polymères.

(*) Cette dernière réaction n'a point été constatée par l'expérience. Nous l'avons admise par analogie avec ce qui se passe dans les autres séries.

7° L'oxychlorure de carbone transforme l'aldéhyde ordinaire en un chlorure non oxygéné qui sert, comme nous l'avons déjà vu, à la synthèse de l'acide cinnamique. Il est probable que les autres aldéhydes du même groupe donneraient des produits analogues sous l'influence du même réactif.

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Chlorure de carbonyle.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Cl^2\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Chloracétène.}}{C^2H^3Cl} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

8° Lorsqu'on oxyde énergiquement une aldéhyde de la série $C^nH^{2n-2}O$, outre l'acide correspondant $C^nH^{2n-2}O^2$, il se produit toujours une petite quantité d'un acide plus saturé appartenant à la série $C^nH^{2n}O^2$. Ainsi, lorsqu'on oxyde l'acroléine C^3H^4O (aldéhyde acrylique), il se forme non-seulement de l'acide acrylique $C^3H^4O^2$, mais encore de l'acide acétique $C^2H^4O^2$.

9° Chauffées avec de la chaux éteinte, ces aldéhydes donnent le sel de chaux de l'acide qui leur correspond, en même temps que l'alcool dont elles dérivent. Il se fait aussi, dans ce cas, des produits secondaires mal étudiés.

$$\underset{\text{Valéral.}}{4C^5H^{10}O} + \underset{\text{Chaux éteinte.}}{\left.\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Valérate de chaux.}}{\left.\begin{matrix}(C^5H^9O)^2\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Alcool amylique.}}{2C^5H^{12}O}$$

Propriétés des aldéhydes répondant aux formules générales $C^nH^{2n-8}O$ et $C^nH^{2n-10}O$. 1° La potasse alcoolique ne résinifie pas ces aldéhydes, et agit sur elles comme la chaux éteinte sur celles du groupe précédent, mais avec plus de netteté.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2C^7H^6O} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Benzoate potassique.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^7H^8O}$$

2° L'ammoniaque, au lieu de se combiner directement à ces corps, donne lieu à une élimination d'eau. La réaction se fait entre trois molécules d'aldéhyde et deux d'ammoniaque. Le produit formé se nomme hydramide.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{3C^7H^6O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)} = \underset{\text{Hydrobenzamide.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^{6''}\\C^7H^{6''}\\C^7H^{6''}\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Ces hydramides, bouillies avec les acides étendus, s'hydratent et

donnent un sel ammoniacal, tandis que l'aldéhyde se régénère. Mais si on les chauffe avec une solution alcaline, elles se transforment en un alcaloïde isomère qui ne reproduit plus l'aldéhyde en s'hydratant.

3° L'acide azotique monohydraté donne, avec ces aldéhydes, des produits de substitution nitrée.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^7H^6O} + \underset{\text{Acide azotique.}}{\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque mononitrée.}}{C^7H^5(AzO^2)O}$$

4° Abandonnées à elles-mêmes, ces aldéhydes ne se condensent pas; mais on a observé que l'aldéhyde benzoïque, mêlée d'acide cyanhydrique, se transforme, sous l'influence de la potasse alcoolique, en un produit cristallisé, la benzoïne, qui n'est autre que l'aldéhyde benzoïque doublée.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2C^7H^6O} = \underset{\text{Benzoïne.}}{C^{14}H^{12}O^2}$$

La benzoïne chauffée au rouge revient à l'état d'aldéhyde benzoïque; si on la soumet aux influences oxydantes, elle réagit intégralement et donne un acide qui a pour formule $C^{14}H^{12}O^3$, l'acide benzilique.

Peut-être obtiendrait-on des réactions semblables avec les autres aldéhydes du même groupe.

5° L'action simultanée de l'acide chlorhydrique et de l'alcool absolu sur l'aldéhyde benzoïque ne donne point lieu à la formation d'une éthyl-chlorhydrine, ainsi que je m'en suis assuré. On obtient, il est vrai, un composé qui présente la composition de l'éthyl-chlorhydrine benzoïque en traitant le toluène bichloré par la potasse alcoolique.

$$\underset{\text{Toluène bichloré.}}{C^7H^6Cl^2} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Oxyde d'éthyle et de chlorobenzyle.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^6Cl\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O}$$

Mais ce corps représente l'oxyde mixte éthyl-benzylique monochloré et n'est point analogue à l'éthyl-chlorhydrine obtenue avec l'aldéhyde acétique; de fait, il n'est pas transformé par l'éthylate de

soude en un produit analogue à l'acétal, le chlore qu'il renferme est dans la chaîne principale.

6° On obtient pourtant dans la série benzoïque un corps analogue à l'acétal, en soumettant le chloro-benzol à l'action de l'éthylate de soude.

$$\underset{\text{Chloro-benzol.}}{C^7H^6Cl^2} + 2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\Big\}\,O\right) = \underset{\text{Éthylate de soude.}}{} \quad 2\left(\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + \underset{\text{Chlorure sodique.}}{} \quad C^7H^6O\left(\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}\,O\right) \underset{\text{Acétal benzoïque.}}{}$$

7° Cet acétal se transforme en aldéhyde benzoïque et acétate d'éthyle, lorsqu'on le chauffe à 100° avec de l'acide acétique cristallisable, comme cela résulte des expériences de M. Cannizzaro.

8° Les aldéhydes de la série $C^nH^{2n-10}O$ donnent, en s'oxydant, non-seulement l'acide $C^nH^{2n-10}O^2$, qui leur correspond, mais encore une certaine quantité d'un acide de la série $C^nH^{2n-8}O^2$. Ainsi, l'aldéhyde cinnamique C^9H^8O donne non-seulement l'acide cinnamique $C^9H^8O^2$, mais encore l'acide benzoïque $C^7H^6O^2$.

9° On ignore si l'oxychlorure de carbone réagit sur les aldéhydes de ce groupe.

FORMULE RATIONNELLE ET CONSTITUTION DES ALDÉHYDES.

Les aldéhydes paraissent avoir la même constitution que les acides qui leur correspondent, à cette différence près que l'oxydryle de ces derniers serait remplacé, dans les aldéhydes, par de l'hydrogène. Ainsi ROH étant un acide monoatomique, RH serait l'aldéhyde correspondante.

En envisageant de cette manière la constitution des aldéhydes, on arrive à leur donner des formules qui rendent compte de leurs principales réactions, et qui expliquent en quoi elles se distinguent de leurs nombreux isomères.

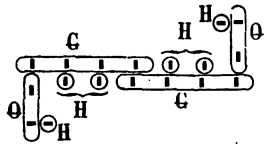
Sans tenir compte de l'isomérie des aldéhydes avec l'acétone, isomérie dont il sera parlé plus loin ; toute aldéhyde est isomère : 1° avec l'anhydride du glycol de la même série ; 2° avec l'alcool, saturé ou non, isologue de celui d'où dérive l'aldéhyde.

Pour fixer les idées, prenons un exemple, celui de l'aldéhyde acétique C^2H^4O. Ce corps est isomère avec l'oxyde d'éthylène et avec l alcool acétylique.

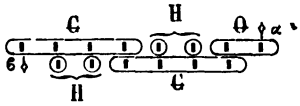
C^2H^4O	C^2H^4O	C^2H^4O
Aldéhyde	Oxyde d'éthylène.	Alcool acétylique.

Comment se rendre compte de la différence qui existe entre ces trois corps au point de vue de leur constitution?

Pour y arriver, considérons d'abord l'anhydride du glycol. Ce corps dérive évidemment du glycol,



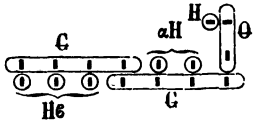
par élimination de H^2O. De plus, si l'on considère que l'oxyde d'éthylène ne renferme pas d'hydrogène typique, tandis que le glycol en renferme deux atomes, on sera conduit à admettre que l'eau éliminée renferme les deux atomes d'hydrogène typique que contenait le glycol, combinés à un des deux atomes d'oxygène qui se trouvaient dans ce corps, et la molécule ainsi tronquée doit nécessairement prendre la forme :



On voit que dans une telle molécule, il resterait deux affinités à satisfaire, une en α et l'autre en β. Or, comme toutes les molécules incomplètes ont toujours une grande tendance à se saturer, il est infiniment probable que ces affinités libres se satisfont réciproquement et que, selon l'heureuse expression de M. Kékulé, la chaîne se ferme : c'est ce que nous indiquons par les flèches placées en α et en β.

L'aldéhyde, au lieu de dériver du glycol, par déshydratation, dérive de l'alcool par déshydrogénation, ou de l'acide acétique par désoxydation.

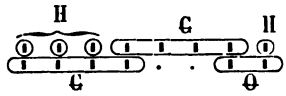
La molécule de l'alcool étant :



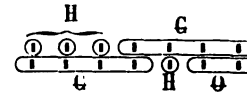
comment peut se former l'aldéhyde?

A priori, deux hypothèses sont possibles : ou bien sans rien changer au système, l'alcool perd H^2 en α ou en ϵ; ou bien les moyens déshydrogénants, que l'on emploie, enlevant deux atomes d'hydrogène, l'oxygène qui n'était d'abord uni au carbone que par une de ses atomicités, se combine avec lui par ses deux atomicités à la fois, et la dernière atomicité libre du carbone est saturée par l'hydrogène précédemment typique.

L'aldéhyde dans ces deux hypothèses aurait une constitution que les figures suivantes expriment :



Première hypothèse.



Deuxième hypothèse.

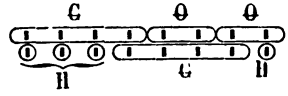
Dans la première hypothèse, un atome d'hydrogène serait relié par l'intermédiaire de l'oxygène, et la molécule ne serait pas saturée; dans la deuxième hypothèse la molécule serait saturée, et tous les atomes d'hydrogène seraient directement unis au carbone.

Si donc la première hypothèse était vraie, l'action du perchlorure de phosphore devrait détacher un atome d'hydrogène de l'aldéhyde; si c'était au contraire la deuxième qui fût fondée, ce réactif devrait avoir pour résultat la substitution pure et simple de Cl^2 à O, sans qu'aucune scission se produisit au sein de la molécule.

L'expérience ayant montré que c'est de la deuxième manière que les choses se passent, la première hypothèse doit être rejetée, et la seconde reste seule probable.

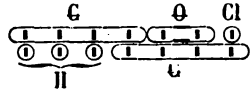
On arrive encore au même résultat lorsqu'on examine de quelle manière les aldéhydes dérivent de leurs acides respectifs.

Soit, en effet, l'acide acétique,



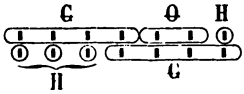
$= C^2H^3O.OH$

Si l'on traite ce corps par le perchlorure de phosphore, on en détache l'oxydryle et on lui substitue du chlore, on obtient ainsi le chlorure d'acétyle.



$= C^2H^3OCl$

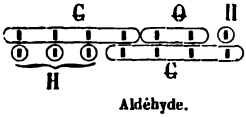
Or, le chlorure d'acétyle traité par l'hydrogène naissant échange son chlore contre de l'hydrogène, et donne de l'aldéhyde (*) dont la molécule doit avoir par conséquent la forme suivante :



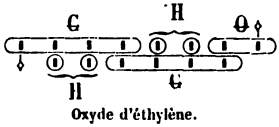
Enfin, guidé par des considérations sur les volumes atomiques, considérations que nous développerons à la fin de cet ouvrage, M. Kopp admet que l'oxygène de l'aldéhyde est de l'oxygène de substitution, c'est-à-dire de l'oxygène relié au carbone par ses deux centres d'attraction. Cela vient encore à l'appui de notre manière de considérer l'aldéhyde.

D'après ces vues, la formule écrite de l'aldéhyde serait $\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ O \\ H \end{matrix}\right.$.

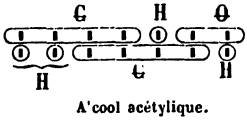
Cette formule la distingue nettement de ses deux isomères; elle montre que, dans l'aldéhyde, l'oxygène est uni avec un seul atome de carbone, tandis que, dans l'oxyde d'éthylène, on doit admettre, ainsi que nous venons de le voir, qu'il est uni avec les deux atomes de ce métalloïde simultanément, et elle montre en outre que l'aldéhyde ne renferme pas d'oxhydryle, tandis que l'alcool acétylique en sa qualité d'alcool, doit nécessairement en renfermer une molécule; les molécules de l'aldéhyde, de l'oxyde d'éthylène et de l'alcool acétylique auraient, d'après cela, des constitutions représentées par les formules suivantes :



Aldéhyde.



Oxyde d'éthylène.



Alcool acétylique.

M. Lieben qui, le premier, a proposé les formules que nous avons adoptées pour expliquer l'isomérie de l'aldéhyde et de l'oxyde d'éthylène a passé en revue les diverses réactions de l'aldéhyde, et a

(*) L'expérience n'a pas été tentée dans la série acétique, mais elle a réussi dans la série benzoïque où M. Lippmann a transformé par ce moyen le chlorure de benzoïle en essence d'amandes amères.

montré que l'on peut en rendre compte très-facilement avec la formule $\begin{matrix}\text{C}\\\text{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{H}^3\\\overline{\text{H}}\\\text{O}\end{matrix}\right.$; ce travail étant d'une grande importance, nous le ferons également.

La formule $\begin{matrix}\text{C}\\\text{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{H}^3\\\overline{\text{H}}\\\text{O}\end{matrix}\right.$ rend compte : 1° de la réaction du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde ;

$$\begin{matrix}\text{C}\\\text{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{H}^3\\\overline{\text{H}}\\\text{O}\end{matrix}\right. + \text{PCl}^5 = \begin{matrix}\text{C}\\\text{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{H}^3\\\overline{\text{H}}\\\text{Cl}^2\end{matrix}\right. + \text{PCl}^3\text{O}$$

Aldéhyde. Perchlorure. de phosphore. Chlorure d'éthylidène. Oxychlorure de phosphore.

2° De l'action qu'exerce l'aldéhyde sur la phénylamine, action dans laquelle on voit le radical éthylidène $\text{C}^2\text{H}^4''$ se substituer à H^2;

$$2\left(\begin{matrix}\text{C}\\\text{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{H}^3\\\overline{\text{H}}\\\text{O}\end{matrix}\right.\right) + 2\left(\begin{matrix}\text{C}^6\text{H}^5\\\text{H}\\\text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}\right) = \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}\text{C}\\\text{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{H}^3\\\overline{\text{H}}\\:\end{matrix}\right.\right)''\\\left(\begin{matrix}\text{C}\\\text{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{H}^3\\\overline{\text{H}}\\:\\(\text{C}^6\text{H}^5)^2\end{matrix}\right.\right)''\end{matrix}\right\}\text{Az}^2 + 2\left(\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}\right)$$

Aldéhyde. Phénylamine. Diéthylidène-diamine diphénylique. Eau.

3° De la combinaison directe de l'aldéhyde avec les acides anhydres et de sa combinaison indirecte avec les éthers proprement dits ;

$$\begin{matrix}\text{C}\\\text{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{H}^3\\\overline{\text{H}}\\\text{O}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^3\text{O}\\\text{C}^2\text{H}^3\text{O}\end{matrix}\right\}\text{O} = \begin{matrix}\text{C}\\\text{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\\\text{H}\\\overline{\text{H}}\\\text{O}\,\text{C}^2\text{H}^3\text{O}\\\text{O}\,\text{C}^2\text{H}^3\text{O}\end{matrix}\right.$$

Aldéhyde. Anhydride acétique. Acétal.

Dans cette réaction, l'atome d'oxygène qui saturait deux centres d'attraction du carbone, en abandonne un qui s'unit à l'oxygène typique de l'anhydride acétique, et chacun des deux atomes d'oxygène se réunit à une molécule d'acétylé par son centre d'attraction reste libre. L'isomérie de l'acétal et du glycol diacétique s'explique ainsi facilement, puisque, dans ce dernier corps, les deux oxacétyles sont reliés à deux atomes différents de carbone, tandis que dans l'a-

cétal ils sont reliés à un seul et même atome de ce métalloïde, comme le montrent les formules suivantes :

$$\begin{matrix} \text{Ꞓ} \\ \text{Ꞓ} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \text{Θ}\text{Ꞓ}^2\text{H}^5\text{Θ} \\ \text{H}^2 \\ \hline \text{H}^2 \\ \text{Θ}\text{Ꞓ}^2\text{H}^5\text{Θ} \end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix} \text{Ꞓ} \\ \text{Ꞓ} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \hline \text{H} \\ \text{Θ}\text{Ꞓ}^2\text{H}^5\text{Θ} \\ \text{Θ}\text{Ꞓ}^2\text{H}^5\text{Θ} \end{matrix}\right.$$

Glycol diacétique. Acétal.

4° De la transformation de l'aldéhyde en alcool, au moyen de l'hydrogène naissant ;

$$\begin{matrix} \text{Ꞓ} \\ \text{Ꞓ} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \text{H}^3 \\ \hline \text{H} \\ \text{Θ} \end{matrix}\right. + \text{H}^2 = \begin{matrix} \text{Ꞓ} \\ \text{Ꞓ} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \text{H}^3 \\ \hline \text{H}^2 \\ \text{ΘH} \end{matrix}\right.$$

Aldéhyde. Hydrogène. Alcool.

Ici l'atome d'oxygène abandonne, comme dans les cas précédents, un des centres d'attraction du carbone ; il en résulte une affinité libre pour le carbone, et une affinité libre pour l'oxygène ; ces deux affinités se saturent par deux atomes d'hydrogène.

5° De la réaction de l'aldéhyde sur les bisulfites alcalins ;

$$\begin{matrix} \text{Ꞓ} \\ \text{Ꞓ} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \text{H}^3 \\ \hline \text{Θ} \\ \text{H} \end{matrix}\right. + \text{SΘ}''\left\{\begin{matrix} \text{ΘNa} \\ \text{ΘH} \end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}\right\}\text{Θ} + \text{SΘ}''\left\{\left(\begin{matrix} \text{Ꞓ} \\ \text{Ꞓ} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \text{H}^3 \\ \hline \text{Θ} \end{matrix}\right.\right)'\begin{matrix} \text{ΘNa} \\ \\ \end{matrix}\right.$$

Aldéhyde. Bisulfite de sodium. Eau. Bisulfite d'acétyl-sodium.

6° De la transformation de l'aldéhyde en acide acétique par oxydation directe ;

$$2\left(\begin{matrix} \text{Ꞓ} \\ \text{Ꞓ} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \text{H}^3 \\ \hline \text{Θ} \\ \text{H} \end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix} \text{Θ} \\ \text{Θ} \end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix} \text{Ꞓ} \\ \text{Ꞓ} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \text{H}^3 \\ \hline \text{Θ} \\ \text{ΘH} \end{matrix}\right.\right)$$

Aldéhyde. Oxygène. Acide acétique.

La réaction consiste dans la substitution du résidu halogénique de l'eau ΘH à l'hydrogène H.

7° De la transformation de l'aldéhyde en acétate de potasse, avec dégagement d'hydrogène, sous l'influence de la potasse en fusion ;

$$\begin{matrix} \text{Ꞓ} \\ \text{Ꞓ} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \text{H} \\ \hline \text{Θ} \\ \text{H} \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} \text{K} \\ \text{H} \end{matrix}\right\}\text{Θ} = \begin{matrix} \text{Ꞓ} \\ \text{Ꞓ} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \text{H}^3 \\ \hline \text{Θ} \\ \text{ΘK} \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}\right\}$$

Aldéhyde. Hydrate potassique. Acétate de potasse. Hydrogène.

Cette réaction n'est qu'une double décomposition dans laquelle le

résidu ΘH de l'hydrate potassique se substitue à l'hydrogène de l'aldéhyde et réciproquement.

8° De l'action que l'acide sulfhydrique exerce sur l'aldéhyde ;

$$\begin{matrix} \text{Aldéhyde.} \\ \text{Acide sulfhydrique.} \\ \text{Sulfure d'éthylidène.} \\ \text{Eau.} \end{matrix}$$

9° De la substitution des métaux alcalins à l'hydrogène dans l'aldéhyde ;

$$\begin{matrix} \text{Aldéhyde.} \\ \text{Potassium.} \\ \text{Aldéhyde potassée.} \\ \text{Hydrogène.} \end{matrix}$$

10° De la réaction de l'oxychlorure de carbone sur l'aldéhyde;

$$\begin{matrix} \text{Aldéhyde} \\ \text{Oxychlorure de carbone.} \\ \text{Anhydride carbonique.} \\ \text{Acide chlorhydrique.} \\ \text{Chloracétène.} \end{matrix}$$

Le chloracétène qui se produit est un corps non saturé ; sa forme est la même que celle qu'aurait l'éthylidène libre, s'il existait. M. Lieben considérant que l'éthylidène représente du méthylène CH^2, dont H serait remplacé par CH^3, tirait de ce rapprochement une nouvelle preuve en faveur de la formule adoptée par lui pour l'aldéhyde : il attribuait, en effet, la non-existence de l'éthylidène libre à la même cause inconnue qui empêche le méthylène d'exister. Cette raison ne saurait être valable, puisque le chloracétène existe, et que le chloracétène a la même constitution que l'éthylidène : à moins toutefois que dans le chloracétène, le chlore ne fonctionne comme trivalent.

Quoi qu'il en soit de l'argument inacceptable tiré par M. Lieben de la non-existence de l'éthylidène, on ne saurait rien en conclure contre la formule qu'il a proposée pour l'aldéhyde, formule qui, ainsi que nous venons de le voir, rend admirablement compte de tout ce que nous savons sur ce corps.

La formule du chloracétène lui-même $\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ Cl \\ \vdots \end{matrix}\right.$ est d'ailleurs fondée sur l'action que ce corps exerce sur le benzoate de potasse. On sait qu'il se forme dans ce cas de l'acide cinnamique.

Les analogies de l'acide cinnamique avec l'acide acrylique dont M. Frankland a récemment établi la constitution avec tant de netteté, prouvent que le premier de ces acides répond à la formule.

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\left(\mathrm{C}^{6}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}^{3}\\ \mathrm{C}^{2}\mathrm{H}^{4''}\end{array}\right.\right)'\\ \mathrm{O}''\\ \mathrm{OH}\end{array}\right. \quad \text{ou à la formule} \quad \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\left(\mathrm{C}^{6}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CH}^{3}\\ \mathrm{H}^{3}\end{array}\right.\right)''\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{C}\\ \mathrm{O}''\\ \mathrm{OH}\end{array}\right.$$

Acide éthylène-benzoïque. — Acide toluène-acétique.

Or, avec la première de ces formules, la production synthétique de l'acide cinnamique s'explique fort bien, à la condition que l'on admette aussi pour le chloracétène la formule que nous proposons. On a en effet :

$$\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\left(\mathrm{C}^{6}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}^{3}\\ \mathrm{H}^{2}\end{array}\right.\right)'\\ \mathrm{O}''\\ \mathrm{OK}\end{array}\right. + \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}^{3}\\ \mathrm{C}\\ \mathrm{C}\\ \mathrm{Cl}\\ :\end{array}\right. = \left.\begin{array}{l}\mathrm{K}\\ \mathrm{Cl}\end{array}\right\} + \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\left[\mathrm{C}^{6}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}^{3}\\ \left(\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\\ \mathrm{C}\end{array}\right.\begin{array}{l}\mathrm{H}^{3}\\ \mathrm{H}\\ :\end{array}\right)\end{array}\right.\right]'\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right.$$

Benzoate de potasse. — Chloracétène. — Chlorure de potassium. — Acide cinnamique.

Énumération des aldéhydes de ce groupe actuellement connues. — On connaît :

1° *Dans la série des acides gras* :

L'aldéhyde acétique	$\mathrm{C}^{2}\mathrm{H}^{4}\mathrm{O}$
L'aldéhyde propionique	$\mathrm{C}^{3}\mathrm{H}^{6}\mathrm{O}$
L'aldéhyde butyrique	$\mathrm{C}^{4}\mathrm{H}^{8}\mathrm{O}$
L'aldéhyde valérique ou valéral	$\mathrm{C}^{5}\mathrm{H}^{10}\mathrm{O}$
L'aldéhyde caproïque	$\mathrm{C}^{6}\mathrm{H}^{12}\mathrm{O}$
L'aldéhyde œnanthylique ou œnanthol	$\mathrm{C}^{7}\mathrm{H}^{14}\mathrm{O}$
L'aldéhyde caprylique	$\mathrm{C}^{8}\mathrm{H}^{16}\mathrm{O}$

qui toutes correspondent à la formule générale $\mathrm{C}^{n}\mathrm{H}^{2n}\mathrm{O}$.

L'aldéhyde formique $\mathrm{CH}^{2}\mathrm{O}$ n'existe pas, et l'essence de rue $\mathrm{C}^{10}\mathrm{H}^{20}\mathrm{O}$ ne faisant pas la double décomposition avec l'aniline, sa nature aldéhydique est devenue douteuse.

2° *Dans la série de l'alcool allylique et de ses homologues :*

La seule aldéhyde acrylique, ou acroléine $\mathrm{C}^{3}\mathrm{H}^{4}\mathrm{O}$.

Quant au composé $\mathrm{C}^{5}\mathrm{H}^{8}\mathrm{O}$, dont Gerhardt croit l'existence probable dans l'essence de camomille romaine et qu'il considère comme l'al-

déhyde angélique, si tant est qu'il existe, ce n'est point une aldéhyde, attendu qu'il ne se combine pas avec les bisulfites alcalins.

3° *Dans la série de l'acide benzoïque et de ses homologues :*

L'aldéhyde benzoïque, ou essence d'amandes amères. C^7H^6O

L'aldéhyde toluïque. . . . . C^8H^8O

. . . . . .

L'aldéhyde cuminique (partie oxygénée de l'essence de cumin). . . . . $C^{10}H^{12}O$

L'aldéhyde sycocérylique. . . . . $C^{18}H^{28}O$

qui toutes se rapportent à la formule générale $C^nH^{2n-8}O$.

4° *Dans la série de l'acide cinnamique :*

L'aldéhyde cinnamique, ou essence oxygénée de cannelle, C^9H^8O.

Les aldéhydes des séries intermédiaires entre celle à laquelle appartient l'acroléine et celles où se rangent les aldéhydes aromatiques ne sont pas connues. Le camphre des Laurinées $C^{10}H^{16}O$ a été, il est vrai, considéré comme l'aldéhyde de l'alcool campholique $C^{10}H^{18}O$, mais ses propriétés l'éloignent des aldéhydes : le camphre, au lieu de dégager, au rouge, de l'hydrogène, sous l'influence de la potasse, et de donner le sel d'un acide correspondant, s'unit directement à cet alcali en produisant un sel, le campholate potassique, qui n'appartient pas à la même série que son générateur.

De plus le camphre ne s'unit ni aux bisulfites alcalins, ni à l'aniline.

Enfin, sous l'influence des agents oxydants, le camphre absorbe non pas un, mais trois atomes d'oxygène.

ALDÉHYDES DÉRIVÉES DES ALCOOLS DIATOMIQUES.

Théoriquement, tous les alcools diatomiques devraient donner naissance à deux aldéhydes, l'une formée par élimination de H^2 et l'autre par élimination de H^4. En réalité, très-peu de ces corps sont connus. Nous allons dire le peu qu'on sait à cet égard.

Aldéhydes dérivées des glycols par élimination de H^2. — On connaît trois corps de cette classe. Ce sont : l'aldéhyde salicylique $C^7H^6O^2$, l'aldéhyde anisique $C^8H^8O^2$, et le furfurol $C^5H^4O^2$.

L'aldéhyde salicylique est un produit d'oxydation de la saligénine $C^7H^8O^2$, corps isomère et non identique avec le glycol benzoïque encore inconnu.

Le furfurol se produit, par suite d'une réaction fort compliquée,

lorsqu'on distille le son, la sciure de bois... etc., avec de l'acide sulfurique étendu, ou avec une solution de chlorure de zinc.

L'aldéhyde anisique prend naissance dans l'oxydation de l'essence d'anis $C^{10}H^{12}O$ selon l'équation :

$$C^{10}H^{12}O + 3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}) = C^8H^8O^2 + C^2H^2O^4 + H^2O$$

Essence d'anis. — Oxygène. — Aldéhyde anisique. — Acide oxalique. — Eau.

Ces diverses aldéhydes peuvent fixer de l'oxygène et donner naissance à un acide diatomique et monobasique.

$$2C^5H^4O^2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2C^5H^4O^3$$

Furfurol. — Oxygène. — Acide pyromucique.

$$2C^7H^6O^2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2C^7H^6O^3$$

Aldéhyde salicylique. — Oxygène. — Acide salicylique.

$$2C^8H^8O^2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2C^8H^8O^3$$

Aldéhyde anisique. — Oxygène. — Acide anisique.

Deux de ces aldéhydes, l'aldéhyde anisique et l'aldéhyde salicylique peuvent fixer de l'hydrogène et se convertir l'une en alcool anisique, l'autre en saligénine.

$$C^7H^6O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^7H^8O^2$$

Aldéhyde salicylique. — Hydrogène. — Saligénine.

$$C^8H^8O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^8H^{10}O^2$$

Aldéhyde anisique. — Hydrogène. — Alcool anisique.

On n'a pas essayé de soumettre le furfurol à l'action de l'hydrogène naissant. Mais M. Machuca et moi avons constaté que, sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse, il se résinifie au lieu de se transformer en un alcool correspondant, comme le fait l'aldéhyde anisique.

Nous avons vu que l'alcool anisique est le glycol paraoxybenzoïque monométhylique; par suite, l'aldéhyde anisique est l'aldéhyde paraoxybenzoïque dont H est remplacé par CH^3.

Quant à l'aldéhyde salicylique, elle est évidemment isomérique avec l'aldéhyde oxybenzoïque et paraoxybenzoïque; elle donne, en

s'oxydant, de l'acide salicylique qui n'est identique ni avec l'acide oxybenzoïque ni avec l'acide paraoxybenzoïque.

Le furfurol, l'aldéhyde salicylique et l'aldéhyde anisique se combinent tous trois avec l'ammoniaque, à la manière des aldéhydes aromatiques dérivées des alcools monoatomiques, c'est-à-dire que trois molécules de ces corps s'unissent avec deux molécules d'ammoniaque en éliminant trois H^2O.

$$\underset{\text{Furfurol.}}{3C^5H^4O^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Furfuramide.}}{C^{15}H^{12}Az^2O^3} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2O}$$

Les dérivés ammoniacaux de l'aldéhyde anisique ou du furfurol peuvent se convertir en alcalis, l'anisine et la furfurine, isomériques avec eux. L'anisine se produit lorsqu'on chauffe à 165° le dérivé ammoniacal de l'aldéhyde anisique, et la furfurine lorsqu'on soumet la furfuramide à l'action d'une solution alcaline. Le dérivé ammoniacal de l'aldéhyde salicylique ne subit en aucun cas une telle transformation.

L'aldéhyde salicylique fait la double décomposition avec les bases à la manière des acides et donne des espèces de sels nommés salicylites.

$$\underset{\text{Aldéhyde salicylique.}}{C^7H^6O^2} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Salicylite de potasse.}}{C^7H^5KO^2} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

L'aldéhyde anisique et l'aldéhyde salicylique font la double décomposition avec les bisulfites alcalins. Il se produit, comme avec les aldéhydes des alcools monoatomiques, des composés cristallisables qui représentent les bisulfites dont l'oxhydryle est remplacé par les résidus monoatomiques $\left(\left.\begin{matrix}C^7H^4O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'$ ou $\left(\left.\begin{matrix}C^8H^6O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'$ dérivées des aldéhydes salicylique et anisique par soustraction de H.

$$\underset{\text{Aldéhyde salicylique.}}{\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^7H^4O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Bisulfite de potassium.}}{SO''\left\{\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Bisulfite de salicyl-potassium.}}{SO''\left\{\begin{matrix}OK\\\left(\left.\begin{matrix}C^7H^4O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

L'action des bisulfites sur le furfurol n'a point été essayée.

On peut régénérer ces aldéhydes de leurs combinaisons sulfu-

reuses en chauffant ces dernières avec de l'eau et un carbonate alcalin.

Une seule de ces trois aldéhydes, l'aldéhyde anisique, a été reproduite par la distillation sèche d'un mélange intime d'anisate et de formiate de chaux.

Au point de vue de la constitution, les aldéhydes dont nous parlons doivent être considérées comme dérivant des acides correspondants par la substitution de H à ΘH.

$$\left.\begin{matrix} C^7H^4\Theta'' \\ H^2 \end{matrix}\right\}\Theta^2 \;-\; \Theta H \;+\; H \;=\; \left.\left(\begin{matrix} C^7H^4\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta\right)'' \\ H \;\Big\}$$

Acide salicylique. — Oxhydryle. — Hydrogène. — Aldéhyde salicylique.

Aldéhydes dérivées des glycols par élimination de H^4. — Tandis que les aldéhydes précédentes se combinent à Θ, en fournissant un acide diatomique et monobasique, celles-ci s'unissent à Θ^2 et fournissent un acide diatomique et bibasique.

$$C^2H^2\Theta^2 \;+\; \left.\begin{matrix}\Theta \\ \Theta\end{matrix}\right\} \;=\; \left.\begin{matrix} C^2\Theta^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\}\Theta^2$$

2e aldéhyde du glycol. — Oxygène. — Acide oxalique.

Ces aldéhydes peuvent se combiner à l'ammoniaque avec élimination d'eau ; il se produit, dans ce cas, une aminde tertiaire.

$$3C^2H^2\Theta^2 \;+\; 4AzH^3 \;=\; 6\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right) \;+\; \left.\begin{matrix} C^2H^{2\,iv} \\ C^2H^{2\,iv} \\ C^2H^{2\,iv} \end{matrix}\right\}Az^4$$

2e aldéhyde du glycol. — Ammoniaque. — Eau. — Glycosine.

Jusqu'ici, on ne connaît qu'une seule aldéhyde de ce groupe, c'est celle du glycol ordinaire, qui a reçu le nom de glyoxal et dont la formule est $C^2H^2\Theta^2$; encore ce corps a-t-il été préparé, non au moyen du glycol, mais bien au moyen de l'alcool. Ce n'est que par l'examen de ses propriétés qu'on a pu établir sa vraie nature.

Au point de vue de leur constitution, il est probable que les aldéhydes de ce groupe dérivent de leurs acides respectifs, comme celles qui précèdent, par substitution de H à ΘH. Seulement ici la substitution aurait lieu deux fois au lieu d'une.

$$\left.\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} \Theta H \\ \Theta \\ \Theta \\ \Theta H \end{matrix}\right. \;-\; 2\Theta H \;+\; 2H \;=\; \left.\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} H \\ \Theta \\ \Theta \\ H \end{matrix}\right.$$

Acide oxalique. — Glyoxal.

ACÉTONES.

Préparation. — *Premier procédé.* On prépare ces corps par la distillation sèche des sels de chaux des acides monoatomiques.

$$\underset{\text{Acétate de chaux.}}{\mathrm{Ca''}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O(COCH^3)}\\ \mathrm{O(COCH^3)}\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Carbonate calcique.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{CO''}\\ \mathrm{Ca''}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}} + \underset{\text{Acétone.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{COCH^3}\\ \mathrm{CH^3}\end{matrix}\right\}}$$

Deuxième procédé. On obtient encore les acétones suivant MM. Freund et Pebal, en faisant agir le zinc-éthyle ou le zinc-méthyle sur les chlorures des radicaux acides.

$$\underset{\text{Zinc méthyle.}}{\mathrm{Zn''}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{2\left(\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3O}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acétone.}}{2\left[\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3O}\\ \mathrm{CH^3}\end{matrix}\right\}\right]} + \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{\mathrm{Zn''}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.}$$

Troisième procédé. M. Friedel a récemment réussi à préparer l'acétone en faisant réagir le chloracétène sur le méthylate de soude.

$$\underset{\text{Méthylate de soude.}}{\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H^3}\\ \mathrm{ONa}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chloracétène}}{\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H^3}\\ \mathrm{Cl}\\ :\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acétone.}}{\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H^3}\\ \mathrm{CH^3}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\right.}$$

En substituant les formules des homologues de l'acétate de chaux à celle de cet acétate, dans l'équation que nous avons donnée pour expliquer la formation de l'acétone, on trouve que

les acides	donnent les	acétones
$C^2H^4O^2$.		C^3H^6O
$C^3H^6O^2$.		$C^5H^{10}O$
$C^4H^8O^2$.		$C^7H^{14}O$
$C^5H^{10}O^2$.		$C^9H^{18}O$

On voit par là que deux acétones consécutives diffèrent, non point par CH^2 comme deux termes voisins d'une série homologue, mais par $2CH^2$. Entre deux acétones consécutives doit donc exister une acétone intermédiaire; ainsi, entre l'acétone C^3H^6O et l'acétone propionique $C^5H^{10}O$ doit exister une autre acétone répondant à la formule C^4H^8O; de tels corps portent le nom d'acétones mixtes. On les obtient, en effet, en distillant un mélange intime des sels de chaux de deux acides consécutifs.

$$\underset{\text{Acétate de chaux.}}{Ca''\left\{\begin{matrix}O(CO\,CH^3)\\O(CO\,CH^3)\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Propionate de chaux.}}{Ca''\left\{\begin{matrix}O(CO\,C^2H^5)\\O(CO\,C^2H^5)\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Carbonate de chaux.}}{2\left(\begin{matrix}CO\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2\Big)} + \underset{\text{Acétone acéto-propylique.}}{2C^4H^8O}$$

De telles acétones peuvent encore être préparées par le procédé de MM. Freund et Pebal.

$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{2\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Zinc-éthyle}}{Zn''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acétone acéto-propylique.}}{2\left[\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\Big]}$$

Probablement elles pourront l'être aussi par le procédé de M. Friedel. Il suffirait, en effet, pour cela, de faire agir le chloracétène, non plus sur le méthylate, mais sur l'éthylate ou sur l'amylate de soude.

$$\underset{\text{Éthylate de soude.}}{C\left\{\begin{matrix}H^3\\C\left\{\begin{matrix}H^2\\O\,Na\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chloracétène}}{C\left\{\begin{matrix}H^3\\C\left\{\begin{matrix}Cl\\:\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.} = \underbrace{C\left\{\begin{matrix}H^3\\O\\C^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{Acétone acéto-propylique.}} = C^4H^8O + \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Propriétés. Quoiqu'on connaisse aujourd'hui un certain nombre d'acétones, les propriétés de l'acétone proprement dite C^4H^6O ont été seules bien étudiées. C'est donc de ces propriétés que nous parlerons; probablement elles s'appliquent aussi aux autres corps de la même classe.

1° Les agents d'oxydation ne produisent pas de fixation d'oxygène sur l'acétone. Ce caractère différencie nettement ce corps des aldéhydes.

2° L'hydrogène naissant transforme l'acétone en un composé qui renferme 2H de plus qu'elle.

$$\underset{\text{Acétone}}{C^3H^6O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Alcool isopropylique.}}{C^3H^8O}$$

Ce nouveau corps n'est cependant pas identique avec l'alcool qui possède la même composition. En effet, les alcools donnent des

aldéhydes en s'oxydant, tandis que le corps dont il s'agit reproduit, dans ces conditions, l'acétone génératrice.

Nous avons déjà vu, en nous occupant des alcools, que ce corps est un alcool secondaire, c'est-à-dire un alcool formé d'un atome de carbone dont une atomicité étant satisfaite par un oxhydryle et une autre par l'hydrogène, les deux restantes le sont par le carbone, l'équation suivante montre qu'il en est ainsi :

$$\underset{\text{Acétone.}}{C\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ O'' \\ CH^3 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Alcool isopropylique.}}{C\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ H \\ OH \\ CH^3 \end{matrix}\right.}$$

En même temps que l'acétone fixe de l'hydrogène, une seconde portion de ce corps se double, en s'hydrogénant aussi, et se transforme en un composé qui fonctionne peut-être comme un alcool diatomique, la pinakone.

$$\underset{\text{Acétone.}}{2(C^3H^6O)} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Pinakone.}}{C^6H^{14}O^2}$$

3° Sous l'influence simultanée de l'acide cyanhydrique, de l'eau et de l'acide chlorhydrique, l'acétone se transforme en un acide isomérique ou identique avec l'acide oxybutyrique.

$$\underset{\text{Acétone.}}{C^3H^6O} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Acide acétonique.}}{C^4H^8O^3} + \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{AzH^4Cl}$$

4° Chauffée à 100° avec de l'ammoniaque, l'acétone se combine à ce corps avec élimination d'eau, et il se produit une base, l'acétonine, qui est à l'acétone ce que l'amarine (isomère de l'hydro-benzamide) est à l'aldéhyde benzoïque.

$$\underset{\text{Acétone.}}{3C^3H^6O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Acétonine.}}{\left.\begin{matrix} C^3H^{6''} \\ C^3H^{6''} \\ C^3H^{6''} \end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2O}$$

5° L'aniline ne se combine point à l'acétone, propriété qui différencie ce corps des aldéhydes.

6° Le bisulfite de soude se comporte avec l'acétone comme avec les aldéhydes; il se produit des composés cristallisables et solubles dans l'eau.

$$\underset{\text{Acétone.}}{C^3H^6O} + \underset{\text{Bisulfite de sodium.}}{SO''\left\{\begin{matrix} OH \\ ONa \end{matrix}\right.} = \underset{\text{Bisulfite renfermant les éléments de l'acétone.}}{SO''\left\{\begin{matrix} C^3H^6O \\ ONa \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O}$$

Ces composés, traités par les alcalis, donnent un sulfite neutre et l'acétone redevient libre.

$$SO''\left\{\begin{matrix}C^3H^5O\\ONa\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O = SO''\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right. + C^3H^6O$$

Bisulfite renfermant les éléments de l'acétone. — Soude. — Sulfite neutre de soude. — Acétone.

7° Les agents de déshydratation font perdre à l'acétone une molécule d'eau. Il devrait se produire, par conséquent, le carbure d'hydrogène C^3H^4, mais, en réalité, il se produit un polymère de cet hydrocarbure, le mésitylène $C^9H^{12}=3(C^3H^4)$.

8° Le chlore et le brome donnent, avec l'acétone, des produits de substitution.

9° Le perchlorure de phosphore cède deux atomes de chlore à l'acétone en échange de son atome d'oxygène. Il se produit ainsi un corps chloré qui répond à la formule $C^3H^6Cl^2$.

$$C^3H^6O'' + PCl^5 = PCl^3O + C^3H^6Cl^2$$

Acétone. — Perchlorure de phosphore. — Oxychlorure de phosphore. — Chlorure dérivé de l'acétone.

Ce chlorure est isomérique avec le chlorure de propylène, dont il diffère par son point d'ébullition; mais, traité par une solution alcoolique de potasse, il donne naissance à du propylène chloré, parfaitement identique avec celui qui dérive du propylène.

$$C^3H^6Cl^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^3H^5Cl$$

Chlorure dérivé de l'acétone. — Potasse. — Chlorure de potassium. — Eau. — Propylène chloré.

Lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique sur l'acétone, il se produit également un corps qui répond à la formule C^3H^5Cl. Ce corps, que l'on a appelé chlorure de mésityle, paraît être, toutefois, un simple isomère du précédent : traité par la potasse alcoolique, il se transforme, en effet, en oxyde de mésityle $C^6H^{10}O$.

$$2C^3H^5Cl + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^3H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Chlorure de mésityle. — Potasse. — Chlorure de potassium. — Oxyde de mésityle. — Eau.

Le chlorure de M. Friedel perd, dans ce cas, HCl et donne de l'allylène.

$$C^3H^5Cl = HCl + C^3H^4$$

Propylène chloré. — Acide chlorhydrique. — Allylène.

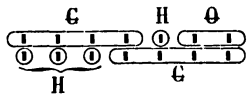
10° Lorsqu'on fait passer de l'acétone en vapeur sur de la potasse, il se forme, selon la température, du carbonate de potasse et du gaz des marais, ou de l'acétate et du formiate de potasse, avec dégagement d'hydrogène.

$$\underset{\text{Acétone.}}{\mathrm{CO''}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{(2\mathrm{KO.H})} = \underset{\text{Carbonate de potasse.}}{\mathrm{CO''}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OK}\\ \mathrm{OK}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Hydrure de méthyle (gaz des marais).}}{2\mathrm{CH^4}}$$

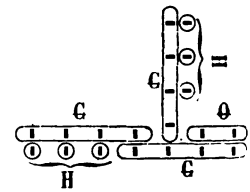
$$\underset{\text{Acétone.}}{\mathrm{C^3H^6O}} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\Big)} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} = \underset{\text{Acétate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3O}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} + \underset{\text{Formiate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{CHO}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}}$$

$$+ \underset{\text{Hydrogène.}}{3\left(\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Big)}$$

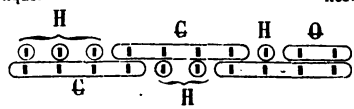
Constitution. Les acétones sont isomériques avec les aldéhydes des séries supérieures aux leurs, et avec certains alcools. L'acétone ordinaire $\mathrm{C^3H^6O}$ présente la même composition que l'aldéhyde propionique et l'alcool allylique, mais son mode de formation explique très-bien son isomérie avec ces corps. Les acétones ne sont, en effet, que des aldéhydes moins carburées que celles dont elles sont isomères, et dans lesquelles l'atome d'hydrogène qui se trouvait dans le voisinage de l'oxygène, a été remplacé par un radical alcoolique.



Aldéhyde acétique.



Acétone ordinaire.

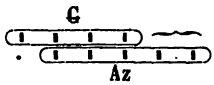


Aldéhyde propylique (isomère de l'acétone).

Le procédé de préparation synthétique découvert par MM. Freund et Pebal, fait supposer de nombreux cas d'isomérie parmi les acétones, il n'est pas probable, en effet, que le corps obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur le zinc éthyle, soit identique à celui qui provient de l'action du chlorure de propyle sur le zinc méthyle.

COMPOSÉS CYANOGÉNÉS.

L'azote fonctionnant le plus souvent comme trivalent, bien qu'il soit pentatomique, et le carbone étant tétratomique, trois unités d'atomicité d'un atome de ce dernier corps peuvent être satisfaites par les trois unités d'atomicité agissantes d'un atome d'azote, la quatrième demeurant libre; en d'autres termes le radical CAz est triatomique et monovalent comme on le voit par la figure ci-jointe :



Un tel radical existe de fait et le groupe des composés qui lui correspondent est fort important; on lui a donné le nom de cyanogène, et pour rendre moins compliquées les formules des corps dans la constitution desquels il entre, on le représente par le symbole $\mathrm{Cy} = \mathrm{CAz}$.

Le cyanogène peut être considéré comme un radical composé qui se place à côté des métalloïdes halogènes (chlore, brome, iode, fluor).

Le cyanogène libre, comme le chlore, le brome et l'iode, a une molécule double et correspond à la formule $\left.\begin{matrix}\mathrm{Cy}\\\mathrm{Cy}\end{matrix}\right\}$; si, dans sa molécule, on substitue un atome d'hydrogène ou un atome de métal à un groupe CAz, on obtient l'acide cyanhydrique $\left.\begin{matrix}\mathrm{CAz}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}$ ou un cyanure métallique $\left.\begin{matrix}\mathrm{CAz}\\\mathrm{M'}\end{matrix}\right\}$. Si le cyanogène est remplacé par le chlore, le brome ou l'iode, il se produit du chlorure, du bromure ou de l'iodure de cyanogène.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Cy}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{Cy}\\\mathrm{Br}\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{Cy}\\\mathrm{I}\end{matrix}\right\}$$

Le cyanogène peut également se substituer à une partie ou à la totalité de l'hydrogène contenu dans l'eau et ses congénères, les acides sulfhydrique, sélénhydrique et tellurhydrique; de là : l'acide cyanique $\left.\begin{matrix}\mathrm{Cy}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$, l'anhydride cyanique $\left.\begin{matrix}\mathrm{Cy}\\\mathrm{Cy}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^{*}$, l'acide sulfocyanhy-

drique ou mieux sulfocyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$, l'anhydrosulfide sulfocyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^*$, l'acide séléniocyanhydrique ou mieux séléniocyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}Se$, l'anhydrosélénide séléniocyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}Se^*$; enfin l'acide tellurocyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}Te^*$ et l'anhydrotelluride tellurocyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}Te^*$.

Parmi ces composés, ceux-là sont inconnus que nous avons marqués d'une astérisque.

On conçoit aussi l'existence de composés oxygénés sulfurés, etc, du cyanogène, qui correspondent à l'eau oxygénée $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

C'est ainsi que l'on peut se rendre compte de la constitution de l'acide persulfocyanhydrique $Cy^2H^2S^3$ et du persulfocyanogène Cy^3HS^3. Le premier de ces corps peut être envisagé comme une combinaison d'acide sulfhydrique et de bisulfure de cyanogène, et le second comme résultant de la substitution de Cy à H dans le premier.

Acide persulfocyanhydrique. . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^2, \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$.

Persulfocyanogène. . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^2, \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$.

Le cyanogène peut encore se substituer à une partie ou à la totalité de l'hydrogène de l'ammoniaque. Les composés ainsi engendrés sont :

la cyanamide. . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$

la dicyanamide. . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\\H\end{matrix}\right\}Az$

et la tricyanamide. . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\\Cy\end{matrix}\right\}Az$

Il peut enfin remplacer, soit l'hydrogène, soit l'oxhydryle dans les alcools polyatomiques et donner naissance à des cyanhydrines complétement analogues aux chlorhydrines et aux bromhydrines.

Ainsi, au glycol $C^2H^{4''}\left\}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ correspondent : la cyanhydrine

$C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ Cy\end{matrix}\right.$, et la dicyanhydrine ou cyanure d'éthylène $C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Cy\\ Cy\end{matrix}\right.$.

Mais là ne s'arrête pas l'histoire des composés cyanogénés. Ces composés jouissent de la singulière propriété de donner naissance à un grand nombre de polymères. Au cyanogène libre $\left.\begin{matrix}Cy\\ Cy\end{matrix}\right\}$ correspond un corps noir, le paracyanogène, dont on ne connaît pas le degré de condensation, mais qui est sûrement un polymère du cyanogène, $\left.\begin{matrix}Cy^n\\ Cy^n\end{matrix}\right\}$.

On ne connaît aucun polymère de l'acide cyanhydrique, mais les cyanures ont la propriété de donner naissance à des cyanures doubles. Parmi ces corps, il en est qui sont semblables aux chlorures doubles, mais il en est aussi que leurs caractères ne permettent pas d'assimiler à ces sels ; ils paraissent résulter, non point d'une juxtaposition de deux molécules, mais d'une vraie combinaison atomique constituant des cyanures condensés $\left.\begin{matrix}Cy^n\\ M^n\end{matrix}\right\}$.

Au chlorure CyCl qui existe sous une modification liquide et sous une modification gazeuse, à la température ordinaire (l'existence de la modification gazeuse n'est pas hors de doute) correspond un chlorure solide Cy^3Cl^3, dont la condensation est triple. Les bromures et iodures de cyanogène condensés ne sont pas connus jusqu'à ce jour.

A l'acide cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$, correspondent l'acide dicyanique $\left.\begin{matrix}Cy^2\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ et l'acide tricyanique ou cyanurique $\left.\begin{matrix}Cy^3\\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$. En outre il existe un corps appelé cyamélide, qui est aussi un polymère de l'acide cyanique, mais dont on ne connaît pas le degré de condensation.

A la cyanamide correspond un polymère, la mélamine et son isomère, le mélam, $Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\ AzH^2\\ AzH^2\end{matrix}\right.$; cette triamide peut être convertie, au moyen des alcalis, en acide cyanurique et ammoniaque par la substitution de $3\Theta H$ à $3AzH^2$, mais cette substitution peut se faire par degrés, de là : l'amméline $Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\ AzH^2\\ \Theta H\end{matrix}\right.$, l'ammélide $Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\ \Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.$, et l'acide sulfo-mellonique $Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\ SH\\ SH\end{matrix}\right.$, en introduisant le groupe SH au lieu du groupe ΘH.

Enfin, AzH^2 peut être remplacé par Cl. Par une telle substitution

on obtient la chloro-cyanamide $Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\Cl\end{matrix}\right.$.

A la dicyanamide $\left.\begin{matrix}Cy^2\\H\end{matrix}\right\}Az$ correspondent l'hydromellon $(Cy^2)^3\left\{\begin{matrix}(AzH)''\\(AzH)''\\(AzH)''\end{matrix}\right.$ et l'acide cyamélurique $(Cy^2)^3\left\{\begin{matrix}(AzH)''\\(AzH)''\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ ou $(Cy^2)^3\left\{\begin{matrix}Az'''\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$, suivant que l'on adopte pour ce corps la formule $C^6H^3Az^7O^3$ donnée par Liebig, ou la formule $C^6H^4Az^8O^2$ proposée por Gerhardt.

La tricaynamide est inconnue.

Ajoutons que la triatomicité du cyanogène a été mise en évidence par les expériences de M. Gauthier et par celles de M. Gal. Ces chimistes ont montré, chacun de leur côté, que la plupart des composés cyanogénés, acide cyanhydrique, éthers cyanhydriques, éthers cyaniques, peuvent fixer HCl, HBr ou HI à la manière de l'ammoniaque, en donnant des composés cristallisables.

Cyanogène libre. Ce corps peut être obtenu par la déshydratation de l'oxamide.

$$\underset{\text{Oxamide.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underbrace{C^2Az^2 = \left.\begin{matrix}CAz\\CAz\end{matrix}\right\} = \underset{\text{Cyanogène libre.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}}$$

On le prépare ordinairement par la distillation sèche du cyanure de mercure.

$$\underset{\text{Cyanure de mercure.}}{\left.\begin{matrix}Hg''\\Cy^2\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Mercure.}}{Hg} + \underset{\text{Cyanogène.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}}$$

Il se forme toujours, dans cette opération, un résidu noir qui a la même composition que le cyanogène et qui se convertit intégralement dans ce dernier corps, lorsqu'on le chauffe dans un gaz inerte; c'est le paracyanogène $\left.\begin{matrix}Cy^n\\Cy^n\end{matrix}\right\}$.

Le cyanogène est gazeux à la température ordinaire; il se liquéfie entre — 25° et — 30°; au-dessous de — 34°, il se solidifie; il est un peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool. Chauffé avec un métal alcalin, le cyanogène donne un cyanure métallique.

$$\underset{\text{Cyanogène.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\}}$$

En présence de la potasse caustique, il donne naissance à un mé-

lange de cyanure et de cyanate au même titre que le chlore à un mélange de chlorure et d'hypochlorite.

$$\underset{\text{Cyanogène.}}{\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\Big\}} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}\theta\right)} = \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\Big\}} + \underset{\text{Cyanate de potassium.}}{\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\Big\}\theta} + \underset{\text{Eau.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\theta}$$

Le cyanogène s'unit directement à plusieurs alcalis organiques en fournissant des alcaloïdes nouveaux. On obtient toujours de l'acide oxalique parmi les produits de décomposition de ces alcalis cyanés, ce qui se conçoit, puisque le cyanogène représente de l'oxalate d'ammonium, moins de l'eau.

Le cyanogène peut s'unir directement avec une ou deux molécules d'acide sulfhydrique, en donnant les deux composés $\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\Big\}, \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}S$ et $\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\Big\}, \begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\Big\}S^2$.

Acide cyanhydrique. — Le meilleur moyen pour obtenir l'acide cyanhydrique pur consiste à faire passer un courant de gaz hydrogène sulfuré, parfaitement sec, à travers un tube plein de cyanure de mercure desséché, que l'on chauffe avec du sable chaud. On recueille dans un récipient refroidi l'acide qui se dégage.

$$\underset{\text{Cyanure de mercure.}}{\begin{matrix}Hg''\\Cy^2\end{matrix}\Big\}} + \underset{\text{Acide sulfhydrique.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}S} = \underset{\text{Sulfure de mercure.}}{Hg''S} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{2\left(\begin{matrix}H\\Cy\end{matrix}\Big\}\right)}$$

A mesure que la décomposition du cyanure de mercure se fait, la masse contenue dans le tube devient noire. Pour que l'acide obtenu soit pur, on doit arrêter l'opération pendant qu'il reste encore du cyanure indécomposé, c'est-à-dire blanc, à la partie antérieure du tube ; sans cette précaution, un peu d'acide sulfhydrique pourrait se dissoudre dans l'acide cyanhydrique.

L'acide cyanhydrique est encore connu sous le nom d'acide prussique. C'est le poison le plus actif que l'on connaisse ; une goutte de ce corps suffit pour tuer un chien ; de plus, ses effets sont instantanés.

L'acide cyanhydrique bout à 26°,5 ; il se congèle dans un mélange réfrigérant formé de glace pilée et de sel marin ; sa densité à 18° est de 0,6967 ; anhydre, l'acide prussique se conserve difficilement, surtout à la lumière. Les produits de sa décomposition n'ont pas été bien étudiés. Étendu d'eau et surtout mêlé à des acides minéraux, il se conserve beaucoup mieux ; il paraît aussi que la décomposition spontanée de l'acide cyanhydrique tient à quelques impuretés et qu'absolument pur il peut se conserver.

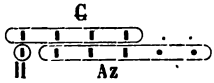
En présence de la potasse et d'un sel ferreux renfermant une certaine quantité de sel ferrique, l'acide cyanhydrique donne un précipité bleu ; celui-ci reste ordinairement mêlé avec de l'hydrate de fer précipité en même temps, mais ajoute-t-on de l'acide chlorhydrique, l'hydrate de fer se dissout et il reste un précipité d'un bleu très-pur, qui accuse la présence de l'acide prussique.

Sous l'influence des agents hydratants comme la potasse, l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique étendu, l'acide cyanhydrique absorbe de l'eau et l'on obtient du formiate d'ammonium, ou mieux, les produits de décomposition de ce sel par le réactif employé.

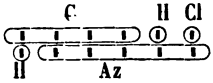
$$\left.\begin{matrix}\text{CAz}\\ \text{H}\end{matrix}\right\} + 2\text{H}^2\text{O} = \left.\begin{matrix}\text{CHO}\\ \text{AzH}^4\end{matrix}\right\}\text{O}$$

Acide cyanhydrique. Eau. Formiate d'ammonium.

Ainsi que M. Gauthier l'a observé, l'acide cyanhydrique se combine directement avec l'acide iodhydrique et avec l'acide chlorhydrique (*) en donnant des composés cristallisables CAzH.HI, CAzH.HCl. Ces combinaisons s'expliquent aisément. L'acide cyanhydrique étant, d'après l'hypothèse que nous avons admise,



son chlorhydrate est



Cyanures métalliques. L'acide cyanhydrique peut échanger son hydrogène contre un métal et donner naissance à des cyanures; ces cyanures renferment le radical cyanogène un nombre de fois égal à celui qui exprime la valeur de substitution du métal dans le composé formé.

Les cyanures métalliques s'unissent entre eux pour former des cyanures doubles. Souvent ces cyanures sont de vrais cyanures doubles dans lesquels on peut constater, à l'aide de réactifs appropriés, les deux métaux constituants; tels sont les cyanures doubles de potassium et de cadmium, de potassium et d'argent, etc.

(*) La combinaison de l'acide chlorhydrique avec l'acide cyanhydrique n'est pas publiée, je la tiens d'une communication particulière de M. Gauthier.

D'autres fois, ce sont des composés dans lesquels un des métaux ne peut plus être décelé par ses réactifs ordinaires, à moins qu'on ne détruise la molécule. On suppose, dans ce dernier cas, que l'un des métaux contribue avec le cyanogène à la constitution d'un radical composé auquel est uni l'autre métal. On désigne de tels corps par un nom qui, tout en rappelant leur composition, éloigne l'idée de les considérer comme des cyanures doubles. Ainsi l'on dit : cupro-cyanure de potassium, ferro-cyanure de sodium, platino-cyanure d'ammonium.

Les principaux composés de cet ordre sont les ferro-cyanures, les ferro-cyanides, les cobalto-cyanides, les nickelo-cyanures, les cupro-cyanures et les platino-cyanures.

Les plus importants sont les ferro-cyanures et les ferro-cyanides.

Ferro-cyanures. Quand on précipite un sel de fer au maximum par un cyanure alcalin en excès, il se forme un précipité qui se redissout ensuite : la liqueur évaporée laisse déposer de beaux cristaux jaunes d'un composé que l'on nomme : ferro-cyanure de potassium, cyano-ferrure de potassium, prussiate jaune de potasse, etc. Ces cristaux répondent à la formule $Fe''Cy^2,4KCy + 6aq$. Toutefois cette formule, dans laquelle ce sel est considéré comme un cyanure double, n'est point acceptable ; on doit lui substituer la formule $(FeCy^6)^{iv}K^4 + 6aq$, dans laquelle le potassium est considéré comme uni au radical tétratomique $(FeCy^6)$.

Le ferro-cyanure de potassium est neutre, n'est pas vénéneux et se dissout facilement dans l'eau ; sa solution est précipitée par la plupart des solutions métalliques ; il se forme ainsi des corps qui dérivent du ferro-cyanure potassique par la substitution d'un autre métal au potassium.

$$\underset{\text{Ferro-cyanure potassique.}}{(FeCy^6)^{iv}K^4} + 2\left[\left.\begin{matrix}(AzO^2)^2\\ Pb''\end{matrix}\right\}O^2\right] = \underset{\text{Ferro-cyanure de plomb.}}{(FeCy^6)^{iv}Pb^2} + 4\left(\left.\begin{matrix}AzO^{2'}\\ K\end{matrix}\right\}O\right)$$

Azotate neutre de plomb. Azotate de potasse.

Traité par l'acide chlorhydrique, le prussiate jaune de potasse échange son potassium contre de l'hydrogène, et l'on obtient des paillettes cristallines blanches d'acide ferro-cyanhydrique $(FeCy^6)^{iv}H^4$.

Verse-t-on une solution de cyano-ferrure de potassium ou d'acide ferro-cyanhydrique dans une solution d'un sel de fer au maximum, il se forme un précipité bleu (bleu de Prusse). Pour comprendre la

constitution d'un tel corps on doit considérer que les sels ferriques renferment un double atome de fer Fe^2, fonctionnant comme radical hexatomique. Ce double atome ne pouvant pas se substituer à moins de six atomes de potassium et le ferro-cyanure potassique n'en renfermant que quatre, la réaction s'établit entre trois molécules de ferro-cyanure et deux de sel ferrique.

$$3\left[\left.\begin{matrix}(FeCy^6)^{IV}\\ K^4\end{matrix}\right\}\right] + 2\left[\left.\begin{matrix}Fe^{2VI}\\ (SO^2)^3\end{matrix}\right\}O^6\right] = 6\left(\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ K^2\end{matrix}\right\}O^2\right) + (FeCy^6)^3(Fe^2)^2$$

Ferro-cyanure potassique. — Sulfate ferrique. — Sulfate de potasse. — Ferro-cyanure ferrique (bleu de Prusse).

Lorsqu'on remplace, dans cette opération, le sel ferrique par un sel ferreux, la réaction s'établit entre une molécule de ferro-cyanure et deux molécules du sel ferreux : il se fait du cyano-ferrure ferreux.

$$(FeCy^6)^{IV}K^4 + 2\left(\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ Fe''\end{matrix}\right\}O^2\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ K^2\end{matrix}\right\}O^2\right) + (FeCy^6)^{IV}Fe''^2$$

Ferro-cyanure potassique. — Sulfate ferreux. — Sulfate de potasse. — Ferro-cyanure ferreux.

Le ferro-cyanure ferreux se transforme, au contact, de l'air en un mélange de bleu de Prusse et de sesquioxyde de fer.

$$6[(FeCy^6)^{IV}Fe^2] + 3\left(\left.\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\}\right) = 2[(FeCy^6)^3(Fe^2)^2] + 2Fe^2O^3$$

Cyano-ferrure ferreux. — Oxygène. — Ferro-cyanure ferrique (bleu de Prusse). — Sesquioxyde de fer.

Dans l'industrie on prépare toujours le bleu de Prusse de cette manière. Aussi lorsqu'on veut isoler ce corps, à l'état de pureté, de celui que fournit le commerce, doit-on pulvériser ce dernier et le traiter par l'acide chlorhydrique, afin de dissoudre l'oxyde ferrique qu'il renferme.

Ferri-cyanures. Par l'action d'un courant de chlore sur la solution d'un ferro-cyanure, il se produit du chlorure de potassium, en même temps qu'un nouveau corps de couleur rouge que l'on sépare du chlorure potassique par des cristallisations répétées. Ce nouveau corps se nomme prussiate rouge de potasse, ferri-cyanure de potassium, cyano-ferride de potassium... etc. ; sa formule, en l'envisageant comme un cyanure double, serait $(Fe^2Cy^6),6KCy$; mais on ne peut point le considérer comme tel ; on doit l'écrire $(Fe^2Cy^{12})^{VI}K^6$, et le regarder comme résultant de l'union du potassium avec le radical hexatomique ferri-cyanogène $(Fe^2Cy^{12})^{VI}$. La

réaction qui donne naissance à ce sel est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Ferro-cyanure potassique.}}{2(FeCy^6)^{IV}K^4} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Ferri-cyanure de potassium.}}{(Fe^2Cy^{12})^{VI}K^6}$$

On voit que dans cette réaction deux radicaux ferro-cyanogènes tétratomiques se sont unis en échangeant deux atomicités et ont produit le groupe hexatomique $(Fe^2Cy^{12}) = 2(FeCy^6)$.

Le ferri-cyanure potassique échange, par double décomposition, son potassium contre d'autres métaux. Est-ce le fer qui se substitue de la sorte, on obtient un corps bleu insoluble qui a pour formule $(Fe^2Cy^{12})Fe^3$, et qui a reçu le nom de bleu de Turnbull. Ce précipité bleu, qui prend naissance lorsqu'on précipite un sel ferreux par du ferri-cyanure potassique, ne doit pas être confondu avec le bleu de Prusse, qui se forme par la réaction du ferro-cyanure de potassium sur les sels ferriques, et dont nous avons indiqué la constitution.

Les ferri-cyanures solubles ne donnent aucun précipité avec les sels ferriques.

Décomposé par l'acide sulfurique, le ferri-cyanure de plomb se transforme en sulfate de plomb et acide ferri-cyanhydrique $(Fe^2Cy^{12})^{VI}H^6$, corps qui cristallise en aiguilles brunâtres fort altérables.

Dans ces divers composés, le fer ne peut pas être décelé par ses réactifs habituels ; de plus, ces composés font la double décomposition avec les sels métalliques et peuvent échanger leur métal contre de l'hydrogène. Enfin, ils sont neutres et non toxiques.

D'ailleurs, les vrais cyanures doubles ne renferment jamais de l'hydrogène substitué à un métal ; ils sont alcalins, vénéneux, et l'on peut toujours y déceler les deux métaux qu'ils renferment. Ces différences établissent nettement que les sels dont nous venons de tracer l'histoire ne sauraient être envisagés comme des cyanures doubles.

Le cobalt forme des composés, les cyano-cobaltides, qui correspondent aux cyano-ferrides ; tel est le cyano-cobaltide potassique $(Co^2Cy^{12})^{VI}K^6$. Le nickel forme, au contraire, des composés qui correspondent aux ferro-cyanures ; tel est le nickelo-cyanure potassique $(NiCy^6)^{IV}K^4$.

Le zinc, le cadmium, le magnésium... etc., ne forment aucune

combinaison de cet ordre. Ceci nous autorise à placer le nickel dans la série du fer et du cobalt, et non dans la série magnésienne.

Le chrome et le manganèse donnent naissance à des composés analogues aux ferri-cyanures.

Le platine donne lieu à la formation de deux ordres de composés cyanogénés : les platino-cyanures, $(\mathrm{PtCy^4})\mathrm{M'^2}$ et les sesquiplatino-cyanures, $(\mathrm{Pt^2Cy^{10}})\mathrm{M'^4}$.

Au cuivre correspondent les cupro-cyanures $(\mathrm{CuCy^4})\mathrm{M'^2}$... etc.

Éthers cyanhydriques. Lorsqu'on traite une solution alcoolique de cyanure potassique par l'éther chlorhydrique ou bromhydrique d'un alcool, il se produit du chlorure de potassium et un éther cyanhydrique.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{Cy}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{Cy}\end{matrix}\right\}$$

Chlorure d'éthyle. — Cyanure de potassium. — Chlorure de potassium. — Cyanure d'éthyle.

Ce procédé est général; il réussit, quelle que soit l'atomicité de l'alcool dont on veut préparer l'éther cyanhydrique, et avec les alcools polyatomiques, quel que soit le degré d'éthérification que l'on cherche à obtenir. Ainsi, l'on a pu préparer, par ce moyen, aussi bien les éthers cyanhydriques du glycol que ceux de l'alcool, et, avec le premier de ces corps, aussi bien la monocyanhydrine que la dicyanhydrine.

Pour préparer les éthers cyanhydriques des alcools monoatomiques, on peut encore distiller les sels alcalins de leurs éthers acides avec du cyanure de potassium.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{SO^{2''}}\\ \mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2} + \left.\begin{matrix}\mathrm{Cy}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{Cy}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{SO^{2''}}\\ \mathrm{K^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}$$

Éthyl-sulfate de potassium. — Cyanure de potassium. — Cyanure d'éthyle. — Sulfate potassique.

Les éthers cyanhydriques des alcools monoatomiques soumis à l'influence des agents hydratants, comme serait une solution alcoolique de potasse bouillante, absorbent deux molécules d'eau. Ils se transforment ainsi en sels ammoniacaux d'acides appartenant à des séries supérieures d'un degré à celles dont ces éthers faisaient partie; ou, plutôt, on obtient les sels de potasse de ces acides et un dégagement d'ammoniaque.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{CAz}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^5O}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}$$

Cyanure d'éthyle. — Hydrate potassique. — Eau. — Propionate de potasse. — Ammoniaque.

Les éthers cyanhydriques des alcools polyatomiques subissent une transformation semblable. Ils absorbent autant de fois $2H^2O$ qu'ils renferment de fois le radical cyanogène. Les acides auxquels ils donnent naissance appartiennent à des séries qui diffèrent de celles auxquelles appartenaient les éthers employés par un nombre de fois CH^2 égal au nombre de radicaux cyanogènes contenus dans ces éthers.

$$\underset{\text{Cyanhydrine du glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\CAz\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Lactate de potasse.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\CO^2K\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

$$\underset{\text{Cyanure d'éthylène.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}CAz\\CAz\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Succinate de potasse.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}CO^2K\\CO^2K\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)}$$

Nous avons vu ailleurs (*voy.* Nitryles) que dans la série aromatique les acides obtenus par ces procédés ne sont point les vrais homologues de ceux qui dérivent, par oxydation, des alcools dont on a employé les éthers, et que ces derniers acides correspondent probablement aux cyanures des radicaux des phénols. Nous avons vu également que les nitryles, c'est-à-dire les éthers cyanhydriques des alcools ou des phénols monoatomiques fixent H^4 sous l'influence de l'hydrogène naissant et donnent des ammoniaques composées appartenant à une série plus élevée d'un terme que celle de l'alcool ou du phénol dont ils renferment le radical.

M. Gauthier a reconnu que les éthers cyanhydriques se combinent directement aux hydracides du chlore, du brome, de l'iode et du soufre, et même au chlorure de bore, en formant des corps cristallisables : $C^2H^3,CAz.HCl$; $C^2H^3,CAz.H^2S$, etc. La formation de ces corps s'explique comme celle du chlorhydrate d'acide cyanhydrique.

Le même chimiste a découvert un cas d'isomérie très-remarquable. Le cyanure d'éthyle préparé par l'action du cyanure d'argent sur l'iodure d'éthyle, n'est point identique avec celui qui résulte de l'action du cyanure de potassium sur le sulfovinate de potasse. Le premier est volatil à 82°, a une odeur désagréable, et se combine à froid instantanément avec l'acide chlorhydrique, en développant de la chaleur comme l'ammoniaque. Le second bout à 98°, a une odeur

éthérée qui n'est point désagréable lorsqu'il est pur, et exige un certain temps pour s'unir aux hydracides. On s'expliquerait peut-être les différences entre ces deux isomères en représentant le cyanure d'éthyle ordinaire par la formule $(CH)'''.Az$ et le cyanure d'éthyle de M. Gauthier par la formule $\left.\begin{matrix}C''\\H\end{matrix}\right\}Az$. (Communication particulière.)

Chlorures de cyanogène. — Si l'on abandonne du cyanure de mercure humide dans un flacon plein de chlore, il se produit du chlorure de cyanogène gazeux $\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}$.

$$\underset{\text{Cyanure de mercure.}}{\left.\begin{matrix}Hg''\\Cy^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlore}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Chlorure de mercure.}}{\left.\begin{matrix}Hg''\\Cl^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure de cyanogène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

Le chlorure de cyanogène gazeux se solidifie par un froid de — 18°, fond à — 15° et entre en ébullition à — 12°, sous la pression ordinaire de l'atmosphère; l'eau en dissout 25 fois, l'éther 50 fois et l'alcool 100 fois son volume. Les solutions de chlorure de cyanogène sont fort vénéneuses. Abandonné à lui-même dans des tubes scellés à la lampe, le chlorure de cyanogène gazeux se convertit lentement en chlorure solide.

Les alcalis transforment le chlorure de cyanogène en chlorure et cyanate, ou plutôt, en chlorure, anhydride carbonique et ammoniaque; ces deux derniers corps se produisent secondairement dans l'action de l'alcali sur le cyanate formé.

$$\underset{\text{Chlorure de cyanogène.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Cyanate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

En faisant passer un courant de chlore dans de l'acide cyanhydrique concentré et refroidi à 0°, on voit, à un certain moment, se séparer du liquide une couche plus légère, qui est une combinaison de chlorure de cyanogène et d'acide cyanhydrique. Ce liquide, lavé à l'eau glacée et desséché, répond à la formule $(CyCl)^2HCy$, et bout à 20°. Si on le mêle avec de l'oxyde de mercure dans un récipient refroidi et qu'on distille ensuite en faisant passer les vapeurs sur du chlorure de calcium, on obtient un liquide volatil à 15°, solidifiable à — 5° ou — 6°, non inflammable, et dont la formule est $CyCl$. C'est le chlorure de cyanogène sous sa modification liquide.

Longtemps on a cru que ce corps correspondait à la formule double Cy^2Cl^2. Mais sa densité de vapeur, qui a été déterminée il y a peu de temps, a prouvé qu'il correspond comme le chlorure gazeux à

la formule simple $\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}$. Le chlorure de cyanogène liquide se conserve indéfiniment s'il est pur, mais si on le prépare en faisant passer du chlore dans de l'acide cyanhydrique dilué et distillant simplement, sans laver à l'eau glacée ni traiter par l'oxyde de mercure, le produit qu'on obtient se transforme promptement en chlorure de cyanogène solide.

Par l'action du chlore en excès sur l'acide cyanhydrique anhydre, au soleil, on obtient le chlorure solide Cy^3Cl^3. Ce corps forme des aiguilles brillantes d'une densité de 1,32; il fond à 140° et bout à 190°; il se dissout peu dans l'eau, mais sa solution est fort vénéneuse; il est très-soluble dans l'alcool et l'éther. Sa solution alcoolique se transforme rapidement en acide chlorhydrique et acide cyanurique.

$$\underset{\text{Chlorure de cyanogène solide.}}{\left.\begin{matrix}Cy^3\\Cl^3\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\theta\right)} = \underset{\text{Acide cyanurique.}}{\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}\theta^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

Cette transformation est instantanée en présence d'un alcali.

Quelques chimistes doutent aujourd'hui de l'existence du chlorure de cyanogène gazeux, et pensent que c'est la vapeur du cyanure liquide plus ou moins impure qui a été considérée comme étant ce chlorure gazeux. Ce sujet réclame de nouvelles recherches.

Bromure et iodure de cyanogène $\left.\begin{matrix}Cy\\Br\end{matrix}\right\}$ et $\left.\begin{matrix}Cy\\I\end{matrix}\right\}$. On obtient ces corps en soumettant le cyanure de mercure à l'action du brome ou de l'iode. Les équations qui rendent compte de leur formation sont identiques avec celle que nous avons donnée pour expliquer la production du chlorure simple, à cela près qu'au lieu de chlore c'est le brome ou l'iode qui y entre.

Les propriétés chimiques de l'iodure et du bromure de cyanogène sont les mêmes que celles du chlorure CyCl. Les bromures et iodures condensés ne sont pas connus.

Le bromure de cyanogène est solide ; il fond à + 4°, selon les uns, et à des températures plus élevées selon d'autres. Cela semblerait indiquer l'existence de plusieurs bromures différents qui auraient été confondus.

L'iodure se volatilise sans résidu à + 45°.

Acide cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\theta$. On obtient du cyanate de potasse en

chauffant, sur un plat de tôle, du ferro-cyanure de potassium desséché, mêlé à du peroxyde de manganèse. On reprend ensuite par l'alcool bouillant. Le liquide filtré dépose du cyanate de potasse en se refroidissant. Dans cette réaction, le ferro-cyanure se transforme d'abord, sous l'influence de la chaleur, en cyanure potassique et carbure de fer, et le cyanure potassique s'oxyde ensuite aux dépens du peroxyde de manganèse.

$$\underset{\text{Cyanure de potassium.}}{2\left(\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Oxygène.}}{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{Cyanate potassique.}}{2\left(\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\Big\}O\right)}$$

Il n'est pas possible d'extraire l'acide cyanique des cyanates ; mais on obtient cet acide en distillant l'acide cyanurique dans une petite cornue.

$$\underset{\text{Acide cyanurique.}}{\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\Big\}O^3} = \underset{\text{Acide cyanique.}}{3\left(\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\Big\}O\right)}$$

Abandonné à lui-même, cet acide se convertit en une masse blanche et solide qui porte le nom de cyamélide ; cette transformation est accompagnée d'un dégagement de chaleur. La cyamélide se transforme de nouveau en acide cyanique par la distillation.

Les alcalis transforment l'acide cyanique en cyanates ; si l'on chauffe ces derniers sels avec un excès de base, ils se dédoublent en carbonate alcalin et ammoniaque.

$$\underset{\text{Cyanate de potasse.}}{\begin{matrix}CAz\\K\end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{Potasse.}}{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Carbonate potassique.}}{\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}.$$

Sous l'influence de l'eau, l'acide cyanique subit une décomposition analogue.

$$\underset{\text{Acide cyanique.}}{\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

Dans ce cas, il se produit aussi de l'urée, par suite de l'action secondaire que l'ammoniaque formée exerce sur l'acide cyanique non encore décomposé.

L'action de l'acide cyanique sur les alcools donne lieu, non pas à la formation d'éthers cyaniques, mais à la formation d'éthers d'un

acide qui a pour formule $C^2H^4Az^2O^3$, et qu'on désigne sous le nom d'acide allophanique.

On obtient des éthers cyaniques en distillant le sel alcalin d'un éther acide avec du cyanate de potasse.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Cy\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

Cyanate de potasse. — Éthyl-sulfate de potasse. — Sulfate de potasse. — Cyanate d'éthyle.

M. Gal a démontré que les éthers cyaniques, comme les éthers cyanhydriques, sont susceptibles de s'unir aux hydracides.

Les éthers cyaniques subissent, sous l'influence des alcalis, une décomposition analogue à celle que subit l'acide cyanique ; seulement, comme l'hydrogène typique de cet acide est ici remplacé par un radical d'alcool, l'ammoniaque qui prend naissance renferme un radical alcoolique substitué à un atome d'hydrogène.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Cyanate d'éthyle. — Potasse. — Carbonate de potasse. — Éthylamine.

Cyanétholine. — C'est un corps isomère du cyanate d'éthyle que M. Cloez a obtenu en faisant agir le chlorure de cyanogène sur l'éthylate de sodium.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cy\end{matrix}\right\}O$$

Éthylate de sodium. — Chlorure de cyanogène. — Chlorure de sodium. — Cyanétholine.

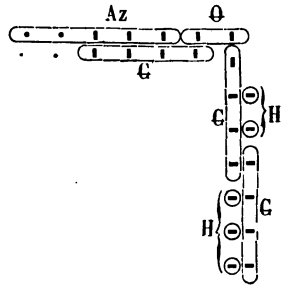
Au lieu de se décomposer, par la potasse, en éthylamine et carbonate de potasse, comme le fait le cyanate d'éthyle de M. Wurtz, la cyanétholine se dédouble, à la manière des éthers en général, en alcool et acide cyanique, ou plutôt en alcool, et produits de dédoublement de l'acide cyanique par les alcalis, ammoniaque et anhydride carbonique.

Les hydracides ne s'unissent pas à la cyanétholine, mais transforment ce corps en chlorure ou bromure d'éthyle, et acide cyanurique résultant de la condensation de l'acide cyanique.

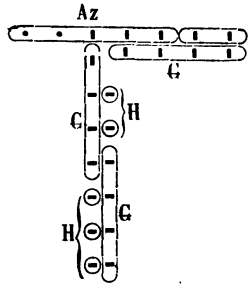
Il résulte de ces faits que les noms appliqués à l'acide cyanique et à ses éthers devraient être changés. La cyanétholine est le vrai éther cyanique renfermant le radical CAz uni à l'éthyle par l'intermédiaire

de Θ. Les éthers cyaniques de M. Wurtz sont des dérivés alcooliques de la carbimide $\left.\begin{matrix}CΘ'' \\ H\end{matrix}\right\}Az$.

La constitution de la cyanétholine et de l'éther cyanique de M. Wurtz est exprimée par les dessins suivants :



$= \left.\begin{matrix}AzC \\ C^2H^5\end{matrix}\right\}Θ$ Cyanétholine.



$= \left.\begin{matrix}CΘ'' \\ C^2H^5\end{matrix}\right\}Az$ Éther cyanique (éthyl-carbimide).

Il est probable qu'il existe d'autres isoméries du même ordre et que, vu la facilité avec laquelle les corps cyanogénés se transforment, on a confondu sous la rubrique des *corps cyanogénés* des composés dont tous sont loin de renfermer le radical cyanogène. Ce nom devrait être exclusivement réservé aux corps renfermant de l'azote, dont trois atomicités sont saturées par le carbone, la quatrième atomicité libre du carbone s'unissant aux divers résidus.

Quant aux corps dans lesquels deux atomicités de l'azote seulement sont unies au carbone ; la troisième de l'azote étant unie à des radicaux divers, et les deux atomicités libres du carbone étant soudées à l'oxygène ou restant vacantes, ce ne sont point des composés cyanogénés, ce sont des *imides carboniques* ou des corps analogues.

Acide cyanurique $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$. Le meilleur procédé pour obtenir ce corps consiste, d'après M. Wurtz, à soumettre l'urée en fusion à l'action d'un courant de chlore sec.

$$\underset{\text{Urée.}}{3CH^4Az^2O} + \underset{\text{Chlore.}}{3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide cyanurique.}}{\left.\begin{matrix}(CO'')^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique}}{5\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

$$+ \underset{\text{Chlorure ammonique.}}{\left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Azote.}}{\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}}$$

On dissout le chlorure d'ammonium dans l'eau froide, et on fait ensuite cristalliser l'acide cyanurique dans l'eau bouillante.

Sous l'influence des agents d'hydratation, l'acide cyanurique se convertit, comme l'acide cyanique, en anhydride carbonique et ammoniaque.

Les éthers cyanuriques s'obtiennent comme les éthers cyaniques, c'est-à-dire par l'action des éthers acides sur les cyanurates. Les alcalis les décomposent, avec production d'un carbonate alcalin et d'une ammoniaque composée. La réaction est la même qu'avec les éthers cyaniques ; mais l'acide cyanurique fournit 3 molécules de chacun de ses produits de décomposition, là où l'acide cyanique n'en fournit qu'une.

Acide dicyanique. Entre l'acide cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O$ et l'acide cyanurique $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$, on pouvait aisément prévoir l'existence d'un autre acide, l'acide dicyanique $\left.\begin{matrix}Cy^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. M. Poensgen a récemment réalisé cette hypothèse.

Pour obtenir l'acide dicyanique, on chauffe l'urée à 140° avec de l'iodure de cyanogène ; il se produit ainsi de la cyanurée.

$$\underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O} + \underset{\text{Iodure de cyanogène.}}{\left.\begin{matrix}CAz\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Cyanurée.}}{CH^3(CAz)Az^2O} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}}$$

La cyanurée, étant ensuite soumise à l'action de l'acide azoteux, se transforme en eau, azote et acide dicyanique.

$$\underset{\text{Cyanurée.}}{CH^3(CAz)Az^2O} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Azote.}}{\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide dicyanique.}}{\left.\begin{matrix}(CAz)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

L'acide dicyanique est un acide bibasique qui a une grande tendance à former des sels acides; sous l'influence des agents hydratants, il se détruit en donnant deux molécules d'anhydride carbonique et deux molécules d'ammoniaque; il subit, par conséquent, une transformation tout à fait analogue à celles que subissent les acides cyanique et cyanurique.

Acide sulfocyanique (improprement sulfocyanhydrique) $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$. On obtient les sulfocyanates alcalins en chauffant un cyanure avec du soufre.

$$\underset{\text{Cyanure de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Soufre.}}{\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Sulfocyanate de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}S\right)}$$

On peut ensuite, à l'aide des sulfocyanates alcalins, préparer les sulfocyanates des métaux proprement dits, par double décomposition.

En décomposant le sulfocyanate de mercure par l'hydrogène sulfuré, on obtient l'acide sulfocyanique.

Cet acide et ses sels colorent en rouge de sang les sels ferriques, par suite de la formation du sulfocyanate ferrique.

L'acide sulfocyanique est très-instable, même lorsqu'il est dilué. Lorsqu'il est sec, il est plus instable encore, et se décompose en acides cyanhydrique et persulfocyanhydrique.

$$\underset{\text{Acide sulfocyanique.}}{3\left(\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S\right)} = \underset{\text{Acide cyanhydrique}}{\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^2 \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S}_{\text{Acide persulfocyanhydrique.}}$$

Humide, il se transforme tantôt en anhydride carbonique, sulfure de carbone et ammoniaque,

$$\underset{\text{Acide sulfo-cyanique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}S\right)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Sulfure de carbone.}}{CS^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3}$$

tantôt en anhydride carbonique, hydrogène sulfuré et ammoniaque.

$$\underset{\text{Acide sulfocyanique.}}{\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Hydrogène sulfuré.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

Sous l'influence prolongée de l'hydrogène sulfuré, il donne de l'ammoniaque et du sulfure de carbone.

$$\left.\begin{matrix}\text{CAz}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{S} + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{S} = \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az} + \text{CS}^2$$

Acide sulfocyanique. — Hydrogène sulfuré. — Ammoniaque. — Sulfure de carbone.

Cette réaction est analogue à celle qui se produit lorsqu'on fait agir l'eau sur l'acide cyanique.

Le chlore et l'acide azotique occasionnent dans l'acide sulfocyanique et dans la solution des sulfocyanates un précipité jaune de persulfocyanogène.

$$3\left(\left.\begin{matrix}\text{Cy}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{S}\right) + \left.\begin{matrix}\text{Cl}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}\right) + \underbrace{\left.\begin{matrix}\text{Cy}\\ \text{Cy}\end{matrix}\right\}\text{S}^2 \quad \left.\begin{matrix}\text{Cy}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{S}}$$

Acide sulfocyanique. — Chlore — Acide chlorhydrique. — Persulfocyanogène.

Acide séléniocyanique. On obtient le séléniocyanate potassique en calcinant le cyanure potassique avec du sélénium. La solution de ce sel, versée dans celle d'un sel de plomb, donne un précipité de séléniocyanate de plomb; ce dernier, traité par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide séléniocyanique. L'acide séléniocyanique est très-instable, mais les produits de décomposition auxquels il donne naissance sont imparfaitement connus.

Amides cyaniques. La cyanamide $\left.\begin{matrix}\text{Cy}\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}$ se prépare par l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur l'ammoniaque en solution éthérée; du chlorure d'ammonium se dépose et de la cyanamide reste dissoute; on l'obtient en évaporant l'éther au bain-marie.

$$\left.\begin{matrix}\text{Cy}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}\right) = \left.\begin{matrix}\text{AzH}^4\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\text{Cy}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}$$

Chlorure de cyanogène. — Ammoniaque. — Chlorure d'ammonium. — Cyanamide.

La cyanamide donne, sous l'influence des alcalis, de l'ammoniaque et les produits de décomposition des cyanates (anhydride carbonique et ammoniaque).

La cyanamide chauffée à 150° se transforme en un alcali polymère, la mélanine $\left.\begin{matrix}\text{Cy}^3\\ \text{H}^3\\ \text{H}^3\end{matrix}\right\}\text{Az}^3$. — Le même alcali se produit encore lorsqu'on soumet à l'action de la potasse bouillante un corps neutre dont il est isomère, le mélam. Le mélam reste comme résidu lorsqu'on décompose le sulfocyanate d'ammonium par la chaleur.

La mélamine, soumise à l'action prolongée des alcalis bouillants, dégage de l'ammoniaque et se transforme successivement en ammé-line, ammélide et acide cyanurique.

$$\underset{\text{Mélam et mélamine.}}{(\text{CAz})^3\left\{\begin{matrix}\text{AzH}^2\\\text{AzH}^2\\\text{AzH}^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{\left.\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\\\text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}} + \underset{\text{Amméline.}}{(\text{CAz})^3\left\{\begin{matrix}\text{AzH}^2\\\text{AzH}^2\\\text{OH}\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Amméline.}}{(\text{CAz})^3\left\{\begin{matrix}\text{AzH}^2\\\text{AzH}^2\\\text{OH}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{\left.\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\\\text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}} + \underset{\text{Ammélide.}}{(\text{CAz})^3\left\{\begin{matrix}\text{AzH}^2\\\text{OH}\\\text{OH}\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Ammélide.}}{(\text{CAz})^3\left\{\begin{matrix}\text{AzH}^2\\\text{OH}\\\text{OH}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{\left.\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\\\text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}} + \underset{\text{Acide cyanurique.}}{(\text{CAz})^3\left\{\begin{matrix}\text{OH}\\\text{OH}\\\text{OH}\end{matrix}\right.}$$

On obtient un corps qui n'est autre que l'amélide sulfurée $(\text{CAz})^3\left\{\begin{matrix}\text{AzH}^2\\\text{SH}\\\text{SH}\end{matrix}\right.$, par suite d'une réaction très-compliquée, lorsqu'on fait dissoudre le persulfocyanogène dans le sulfhydrate de potassium; on donne à ce corps le nom d'acide sulfomellonique.

En faisant agir l'ammoniaque sur le chlorure de cyanogène solide, on obtient un corps qui représente de la mélamine, dont un groupe AzH^2 aurait été remplacé par Cl. C'est la chloro-cyanamide $\text{Cy}^3\left\{\begin{matrix}\text{AzH}^2\\\text{AzH}^2\\\text{Cl}\end{matrix}\right.$

$$\underset{\text{Chlorure de cyanogène.}}{\left.\begin{matrix}\text{Cy}^3\\\text{Cl}^3\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{4\left(\left.\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\\\text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}\right)} = \underset{\text{Chlorure ammonique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}\text{AzH}^4\\\text{Cl}\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Chloro-cyanamide.}}{(\text{Cy})^3\left\{\begin{matrix}\text{AzH}^2\\\text{AzH}^2\\\text{Cl}\end{matrix}\right.}$$

La dicyanamide AzCy^2H, n'est pas connue, mais beaucoup de composés cyaniques donnent, par l'action d'une forte chaleur, un résidu jaune qui est formé par la condensation de trois molécules de dicyanamide en une. C'est l'hydro-mellon $\left.\begin{matrix}\text{Cy}^3\\\text{Cy}^3\\\text{H}^3\end{matrix}\right\}\text{Az}^3$. M. Liebig, à qui est due la découverte de ce corps, le croyant exempt d'hydrogène.

le représentait par la formule $(C^3Az^4)=n(AzCy^3)$ et le désignait sous le nom de mellon ; mais Gerhardt, Laurent et Wœlkel ont positivement démontré que ce corps renferme de l'hydrogène et répond à la formule $\left.\begin{matrix}Cy^3\\Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$.

Chauffé avec du potassium, l'hydro-mellon échange H^2 contre K^2 et donne du mellonure potassique $\left.\begin{matrix}Cy^3\\Cy^3\\K^2\\H\end{matrix}\right\}Az^3$.

La potasse concentrée et bouillante transforme l'hydro-mellon en cyamellurate de potasse et ammoniaque.

On n'est pas parfaitement d'accord sur la réaction qui se produit, ni sur la formule de l'acide cyamélurique, qui serait $C^6H^3Az^7O^3$ d'après Liebig et $C^6H^4Az^8O^2$ d'après Gerhardt.

Tricyanamide. La tricyanamide $AzCy^3$, n'a point été obtenue jusqu'ici, et l'on ne connaît aucun polymère de ce corps.

Constitution des composés cyanogénés. — Jusqu'à présent, nous avons admis que tous les corps que nous venons d'étudier renferment le radical cyanogène, c'est-à-dire un atome de carbone dont trois atomicités sont saturées par l'azote.

De telles formules ne paraissent cependant pas s'appliquer à tous ces composés. Ainsi que cela résulte de la découverte de la cyanétholine de M. Cloez, il y a parmi eux des corps isomères qui demandent à être représentés par des formules rationnelles distinctes.

L'acide et les éthers cyanhydriques paraissent renfermer réellement le radical cyanogène. En effet, s'ils renferment ce radical, l'hydrogène et les radicaux d'alcool sont unis directement au carbone, et l'on s'explique facilement les transformations que ces corps subissent sous l'influence des agents hydratants.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CAz\\C^2H^5\end{matrix}\right\}=C^5H^{5'''}Az}_{\text{Cyanure d'éthyle.}} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} + \underset{\text{Acide propionique.}}{C^5H^5O.OH}$$

La cyanétholine de M. Cloez paraît aussi renfermer du cyanogène uni à l'oxétyle. Ce qui explique nettement sa décomposition par les bases en alcool et cyanate métallique. Les éthers cyaniques de M. Wurtz, au contraire, ne paraissent pas appartenir à la série du

cyanogène, ils sont plutôt des imides carboniques composées $\left.\begin{matrix}CO'' \\ R'\end{matrix}\right\}Az$. C'est-à-dire que le radical R' n'y est uni, ni au carbone, ni à l'oxygène, mais y est uni directement à l'azote qui ne tient que par deux atomicités au carbone, les deux autres atomicités de ce dernier corps étant saturées par l'oxygène. Quant à l'acide sulfocyanique, aux amides cyaniques et à leur dérivés condensés, il est à peu près impossible aujourd'hui de décider quelle est leur constitution. Dans le doute, il est donc utile de conserver les formules où l'on admet le cyanogène ; ces formules sont en effet très-simples, et rendent compte de la plupart de leurs réactions.

Quelles que soient d'ailleurs les formules que l'on adopte, on s'explique très-bien la faculté qu'ont tous ces corps de se condenser : s'ils renferment du cyanogène, c'est-à-dire un radical triatomique et monovalent, il reste à ce radical deux atomicités par lesquelles il peut se souder à lui-même ; s'ils sont des imides carboniques, ils renferment le radical diatomique CO'' qui, comme tous les radicaux polyatomiques, jouit de la propriété de s'accumuler dans les molécules.

Dans le tableau suivant, nous placerons en regard les formules rationnelles des composés cyanogénés connus, considérés comme renfermant du cyanogène ou comme étant des amides carboniques. Mais il est important de remarquer que ces formules qui se rapportent à des corps possibles, les unes comme les autres, expriment des isoméries, et ne peuvent être considérées comme des manières différentes d'exprimer la composition des mêmes corps.

Parmi ces isoméries possibles, une seule est connue avec certitude, c'est celle de la cyanétholine de M. Cloez et du cyanate d'éthyle de M. Wurtz.

FORMULES OU L'ON ADMET LE RADICAL CYANOGÈNE $Cy = CAz$	FORMULES OU L'ON N'ADMET PAS LE RADICAL CYANOGÈNE
$\left.\begin{matrix}Cy \\ Cy\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CAz \\ CAz\end{matrix}\right\}$ Cyanogène libre.	$C^{2vi}\}Az^2$ Cyanogène.
$\left.\begin{matrix}Cy^n \\ Cy^n\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CAz^n \\ CAz^n\end{matrix}\right\}$ Paracyanogène.	$(C^{2vi}\}Az^2)^n$ Paracyanogène.
$\left.\begin{matrix}Cy \\ H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CAz \\ H\end{matrix}\right\}$ Acide cyanhydrique.	$\left.\begin{matrix}C'' \\ H\end{matrix}\right\}Az$ Acide cyanhydrique.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\M'\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CAz\\M'\end{matrix}\right\}$$

Cyanures simples.

$$\left.\begin{matrix}Cy^n\\M^n\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CAz^n\\M^n\end{matrix}\right\}$$

Cyanures de radicaux polyatomiques.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H\\Cy\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^4\\H\\CAz\end{matrix}\right\}O$$

Cyanhydrines.

$$\left.\begin{matrix}(FeCy^6)^{IV}\\M'^4\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}(Fe[CAz]^6)^{IV}\\M'^4\end{matrix}\right\}$$

Ferro-cyanures.

$$\left.\begin{matrix}(Fe^2Cy^{12})^{VI}\\M'^6\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}(Fe^2[CAz]^{12})^{VI}\\M'^6\end{matrix}\right\}$$

Ferri-cyanures.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CAz\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chlorure de cyanogène gazeux et liquide.

$$\left.\begin{matrix}Cy^3\\Cl^3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}(CAz)^3\\Cl^3\end{matrix}\right\}$$

Chlorure de cyanogène solide.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\Br\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CAz\\Br\end{matrix}\right\}$$

Bromure de cyanogène.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CAz\\I\end{matrix}\right\}$$

Iodure de cyanogène.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acide cyanique.

$$\left.\begin{matrix}Cy^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}(CAz)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Acide dicyanique.

$$\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}(CAz)^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$$

Acide cyanurique.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CAz\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

Cyanate d'éthyle de M. Cloez (cyanétholine).

$$\left.\begin{matrix}C''\\M'\end{matrix}\right\}Az$$

Cyanures simples.

$$\left.\begin{matrix}C''^n\\M^n\end{matrix}\right\}Az$$

Cyanures de radicaux polyatomiques.

$$\left.\left(\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H\end{matrix}\right\}|O\right)'\\C''\end{matrix}\right\}Az$$

Cyanhydrines.

$$\left.\begin{matrix}C''^2Fe''\\C''^2M'^2\\C''^2M'^2\end{matrix}\right\}Az^6$$

Ferro-cyanures.

$$\left.\begin{matrix}C''^4M'^2\\C''^4M'^2\\C''^4M'^2\end{matrix}\right\}Fe^{2\,VI}\Bigg\}Az^{12}$$

Ferri-cyanures.

$$\left.\begin{matrix}C''\\Cl\end{matrix}\right\}Az$$

Chlorure de cyanogène gazeux et liquide.

$$\left.\begin{matrix}C''^3\\Cl^3\end{matrix}\right\}Az^3$$

Chlorure de cyanogène solide.

$$\left.\begin{matrix}C''\\Br\end{matrix}\right\}Az$$

Bromure de cyanogène.

$$\left.\begin{matrix}C''\\I\end{matrix}\right\}Az$$

Iodure de cyanogène.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Acide cyanique (carbimide).

$$\left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Acide dicyanique (dicarbo-diamide).

$$\left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\CO''\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$$

Acide cyanurique (tricarbo-triamide).

$$\left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az$$

Cyanate d'éthyle de M. Wurtz (Éthyl-carbimide).

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}CAz\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Cyanamide.

$$\left.\begin{matrix}C^{IV}\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Cyanamide.

$$Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right. = (CAz)^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

Mélamine.

$$\left.\begin{matrix}C^{IV}\\C^{IV}\\C^{IV}\\H^6\end{matrix}\right\}Az^6$$

Mélamine.

$$Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\OH\end{matrix}\right. = (CAz)^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\OH\end{matrix}\right.$$

Ammèline.

$$\left.\begin{matrix}C^{IV}\\C^{IV}\\CO''\\H^5\end{matrix}\right\}Az^5$$

Ammèline.

$$Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\OH\\OH\end{matrix}\right. = (CAz)^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Ammélide.

$$\left.\begin{matrix}(CO'')^2\\C^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}Az^4$$

Ammélide.

$$Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\SH\\SH\end{matrix}\right. = (CAz)^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\SH\\SH\end{matrix}\right.$$

Acide sulfo-mellonique.

$$\left.\begin{matrix}(CS'')^2\\C^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}Az^4$$

Acide sulfo-mellonique.

$$Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\Cl\end{matrix}\right. = (CAz)^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\Cl\end{matrix}\right.$$

Chloro-cyanamide.

$$\left.\begin{matrix}C''H^3\\C^{IV}H\\C^{IV}Cl\end{matrix}\right\}Az^3$$

Chloro-cyanamide.

$$\left.\begin{matrix}Cy^2)^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3 = \left.\begin{matrix}[(CAz)^2]^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$$

Hydro-mellon.

$$\left.\begin{matrix}(C^{IV})^2H\\(C^{IV})^2H\\(C^{IV})^2H\end{matrix}\right\}Az^9$$

Hydro-mellon.

$$\left.\begin{matrix}(Cy^2)^3\\H\\M'^2\end{matrix}\right\}Az^3 = \left.\begin{matrix}[(CAz)^2]^3\\H\\M'^2\end{matrix}\right\}Az^3$$

Mellonures.

$$\left.\begin{matrix}(C^{IV})^2H\\(C^{IV})^2M'\\(C^{IV})^2M'\end{matrix}\right\}Az^9$$

Mellonures.

$$(Cy^2)^3\left\{\begin{matrix}Az'''\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. = ([CAz]^2)^3\left\{\begin{matrix}Az'''\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Acide cyamélurique.

$$\left.\begin{matrix}C^{IV}.CO''.H\\C^{IV}.CO''.H\\C^{IV}.CO''.H\end{matrix}\right\}Az^7 \text{ (*)}$$

Acide cyamélurique.

(*) Dans notre première édition nous avions adopté pour l'acide cyamélurique la formule $C^6H^4Az^8O^2$; qui avait été proposée par Gerhardt. Mais depuis, M. Liebig a démontré que la vraie formule de ce corps est $C^6H^3Az^7O^3$. Si la formule de Gerhardt était exacte, la formulé rationnelle de cet acide serait :

$$(Cy^2)^3\left\{\begin{matrix}(AzH)''\\(AzH)''\\(OH)'\\(OH)'\end{matrix}\right. = ([CAz]^2)^3\left\{\begin{matrix}(AzH)''\\(AzH)''\\(OH)'\\(OH)'\end{matrix}\right. \text{ ou } \left.\begin{matrix}(CO'')^2.H^4\\C^{IV2}\\C^{IV2}\end{matrix}\right\}Az^3$$

$$Cy^3Az = (CAz)^3Az$$

Tricyanamide inconnue.

$$\left.\begin{matrix}Cy^3\\Cy^3\\Cy^3\end{matrix}\right\}Az^3 = \left.\begin{matrix}(CAz)^3\\(CAz)^3\\(CAz)^3\end{matrix}\right\}Az^3$$

Polymère inconnu de la tricyanamide.

$$\left.\begin{matrix}C^{IV}\\C^{IV}\\C^{IV}\end{matrix}\right\}Az^4$$

Tricyanamide inconnue.

$$\left.\begin{matrix}(C^{IV})^3\\(C^{IV})^3\\(C^{IV})^3\end{matrix}\right\}Az^{12}$$

Polymère inconnu de la tricyanamide.

AMIDES CARBONIQUES.

Lorsque nous nous sommes occupés de l'acide lactique et des acides analogues, nous avons dit qu'outre deux monamides isomères, chacun de ces acides doit pouvoir donner naissance à une diamide, mais que jusqu'à ce jour aucune de ces diamides n'a pu être préparée. Nous avons vu de plus que l'acide carbonique, le premier terme de la série à laquelle appartient l'acide lactique, diffère de ses homologues; qu'il est, non, comme ces derniers, diatomique et monobasique, mais bien diatomique et bibasique.

Or, les acides diatomiques et bibasiques sont capables de donner facilement des diamides neutres, des acides amiques et des imides.

Nous pouvons donc concevoir trois dérivés ammoniacaux de l'acide carbonique : $\left.\begin{matrix}CO''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$.

1° L'acide carbamique. . . $\left.\left[\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}O\right]'\left.\begin{matrix}\\H^2\end{matrix}\right\}Az$

2° La carbimide. . . . . $\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}Az$

3° La carbo-diamide. . . . $\left.\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$

On peut même concevoir d'autres dérivés, appartenant à des types plus condensés, tels que la dicarbo-triamide, $\left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\H^2\end{matrix}\right\}Az^3$, etc.

L'acide carbamique n'a pu jusqu'ici être obtenu à l'état de liberté, mais il se forme un sel ammoniacal de cet acide lorsqu'on fait agir l'anhydride carbonique sur le gaz ammoniac.

$$\underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO''O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Carbamate d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}CO'' \\ AzH^4\end{matrix}\right\}O\right] \\ H \\ H\end{matrix}\right\}Az}$$

On connaît aussi des corps qui diffèrent seulement de l'acide carbamique par la substitution d'un radical d'alcool ou de phénol à un atome d'hydrogène. Tel est l'acide phényl-carbamique ou anthranilique $\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}CO'' \\ H\end{matrix}\right\}O\right] \\ C^6H^5 \\ H\end{matrix}\right\}Az$, que l'on obtient par l'action de la potasse sur l'indigo.

L'imide carbonique $\left.\begin{matrix}CO'' \\ H\end{matrix}\right\}Az$ n'est autre probablement que l'acide cyanique. La carbo-diamide $\left.\begin{matrix}CO'' \\ H^4\end{matrix}\right\}Az^2$ existe également, c'est l'urée. Dans la carbo-diamide, les quatre atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des radicaux d'acides ou d'alcools ; il se produit alors ce que l'on désigne sous le nom d'urées composées.

Enfin, la dicarbo-triamide $\left.\begin{matrix}(CO'')^2 \\ H^3\end{matrix}\right\}Az^3$ existe aussi, c'est le *biuret*, qui prend naissance lorsqu'on fait agir pendant quelque temps sur l'urée une température de 170°.

De toutes les amides carboniques, les seules qui présentent un grand intérêt sont la carbo-diamide et ses dérivés, c'est-à-dire les urées, en comprenant sous ce titre général l'urée simple et les urées composées.

URÉES.

URÉE SIMPLE.

L'urée existe toute formée dans l'urine, d'où on peut l'extraire par le procédé suivant :

On évapore l'urine au sixième environ de son volume, puis on ajoute au liquide sirupeux de l'acide azotique bien privé de produits nitreux. Il se forme un composé d'acide azotique et d'urée peu soluble (nitrate d'urée) qui se précipite en même temps que des matières colorantes. On recueille ce précipité sur un filtre, on le fait dissoudre dans de l'eau bouillante chargée de noir animal en

poudre, et l'on filtre la liqueur chaude. Par le refroidissement, l'azotate d'urée se dépose parfaitement blanc. Pour extraire l'urée de ce sel, on le dissout dans l'eau bouillante et l'on ajoute du carbonate de baryte à la solution, on filtre pour séparer l'excès de carbonate barytique et l'on fait cristalliser ; l'azotate de baryte cristallise d'abord et l'urée ensuite. Pour débarrasser l'urée des dernières traces d'azotate de baryte, on la fait cristalliser dans l'alcool, qui ne dissout pas ce dernier sel.

L'urée peut aussi être obtenue par voie synthétique et par des procédés très-divers.

Premier procédé. On combine l'acide cyanique à l'ammoniaque, ou, ce qui revient au même, on mêle des solutions de sulfate ammonique et de cyanate potassique; l'urée se produit alors par double décomposition.

$$\left.\begin{matrix}\text{CO}'' \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az} + \left.\begin{matrix}\text{H} \\ \text{H} \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az} = \left.\begin{matrix}\text{CO}'' \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}^2$$

Acide cyanique. Ammoniaque. Urée.

Ce mode de préparation est très-facile à comprendre, si l'on remarque que l'acide cyanique est une imide carbonique. Nous avons vu ailleurs, en effet, que les imides dérivent des diamides (voir Amides) par élimination d'ammoniaque, et que, par contre, on doit pouvoir préparer les diamides en fixant de l'ammoniaque sur les imides.

Deuxième procédé. On fait agir l'ammoniaque sur le carbonate d'éthyle.

$$\left.\begin{matrix}\text{CO}'' \\ (\text{C}^2\text{H}^5)^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2 + 2(\text{AzH}^3) = \left.\begin{matrix}\text{CO}'' \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^3 \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}\right)$$

Carbonate d'éthyle. Ammoniaque. Urée. Alcool.

Les deux corps doivent être chauffés pendant un certain temps dans un tube fermé à la lampe.

Troisième procédé. L'urée se produit encore dans la réaction du gaz ammoniac sur le chlorure de carbonyle; du chlorure d'ammonium prend naissance en même temps. On sépare ces deux corps au moyen de l'alcool absolu, qui dissout seulement l'urée.

$$\left.\begin{matrix}\text{CO}'' \\ \text{Cl}^2\end{matrix}\right\} + 4\text{AzH}^3 = 2\left(\left.\begin{matrix}\text{AzH}^4 \\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}\text{CO}'' \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}^2$$

Chlorure de carbonyle. Ammoniaque. Chlorure d'ammonium. Urée.

Quatrième procédé. M. Williamson obtient l'urée en chauffant l'oxamide avec de l'oxyde de mercure sur une lampe à alcool, jusqu'à ce que la masse devienne grisâtre; reprenant par l'eau bouillante, filtrant et faisant cristalliser.

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + Hg''O = Hg'' + CO^2 + \left.\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Oxamide. Oxyde de mercure. Mercure. Anhydride carbonique. Urée.

Cinquième procédé. L'urée paraît se produire lorsqu'on chauffe une solution du sulfocyanate d'ammonium avec de l'oxyde d'argent.

$$\left.\begin{matrix}CS''\\(AzH^4)\end{matrix}\right\}Az + Ag^2O = Ag^2S + \left.\begin{matrix}CO''\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2$$

Sulfocyanate ammonique. Oxyde d'argent. Sulfure d'argent. Urée

Cette réaction donne peu de produit, parce que l'urée se détruit sous l'influence simultanée de l'eau et de la chaleur en même temps qu'elle se forme.

Sixième procédé. On donne naissance au nitrate d'urée, et par suite à l'urée, en versant de l'acide azotique dans une solution éthérée de cyanamide.

$$\left.\begin{matrix}CAz\\H^2\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO''\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2$$

Cyanamide Eau. Urée.

Septième procédé. L'urée se produit encore dans une foule de réactions : par l'action des alcalis sur la créatine, de l'acide azotique sur l'allantoïne, des oxydants sur l'acide urique, de l'acide sulfhydrique sur le fulminate de cuivre ammoniacal, etc.

Propriétés. 1° L'urée cristallise en prismes à base carrée; elle est soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther.

2° Mise en contact avec certains sels qui renferment de l'eau de cristallisation, elle en sépare cette eau et la masse de solide devient pâteuse. Cette action est d'autant plus singulière que l'urée n'est point avide d'humidité.

3° Sous l'influence de la chaleur, l'urée fond d'abord, puis dégage de l'ammoniaque et laisse un résidu de biuret; si l'on chauffe plus fort, ce dernier perd à son tour de l'anhydride carbonique et de l'ammoniaque et se transforme en ammélide.

$$2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\H^5\end{matrix}\right\}Az^3$$

Urée. Ammoniaque. Biuret.

$$2\left(\begin{matrix}\text{CO}''\\ \text{CO}''\\ \text{H}^5\end{matrix}\right\}\text{Az}^3\right) = \left.\begin{matrix}\text{CO}''\\ \text{CO}''\\ \text{C}^{\text{IV}}\\ \text{H}^4\end{matrix}\right\}\text{Az}^4 + \text{CO}^2 + 2\text{AzH}^3$$

Biuret — Ammélide. — Anhydride carbonique. — Ammoniaque.

4° Le chlore décompose une solution aqueuse d'urée en anhydride carbonique, azote et acide chlorhydrique; mais si l'on fait passer du chlore sec sur de l'urée fondue, il se produit de l'acide chlorhydrique, de l'acide cyanurique, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'azote.

$$\left.\begin{matrix}\text{CO}''\\ \text{H}^2\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}^2 + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O} + 3\left(\left.\begin{matrix}\text{Cl}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}\right) = \text{CO}^2 + \left.\begin{matrix}\text{Az}\\ \text{Az}\end{matrix}\right\}$$

Urée. — Eau. — Chlore. — Anhydride carbonique. — Azote.

$$+ 6\left(\left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}\right)$$

Acide chlorhydrique.

$$3\left(\left.\begin{matrix}\text{CO}''\\ \text{H}^2\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}^2\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}\text{Cl}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}(\text{CO}'')^3\\ \text{H}^3\end{matrix}\right\}\text{Az}^3 + 5\left(\left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}\right)$$

Urée. — Chlore. — Acide cyanurique. — Acide chlorhydrique.

$$+ \left.\begin{matrix}\text{AzH}^4\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\text{Az}\\ \text{Az}\end{matrix}\right\}$$

Chlorure d'ammonium. — Azote.

5° L'urée, chauffée avec de l'eau à une température de 140°, dans un tube scellé à la lampe, absorbe deux molécules de ce liquide et se transforme en carbonate d'ammoniaque.

$$\left.\begin{matrix}\text{CO}''\\ \text{H}^2\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}\right) = \left.\begin{matrix}\text{CO}''\\ (\text{AzH}^4)^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2$$

Urée. — Eau. — Carbonate ammonique.

Une réaction analogue a lieu lorsqu'on abandonne l'urée en présence des ferments organiques qui se produisent dans l'urine, ou lorsqu'on traite l'urée par les acides ou les alcalis bouillants. Dans ce dernier cas, au lieu de carbonate d'ammoniaque on obtient les produits de décomposition de ce sel par les alcalis ou les acides.

6° L'acide azoteux transforme l'urée en anhydride carbonique, eau et azote.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}\mathrm{O}'' \\ \mathrm{H}^2 \\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{Az}\mathrm{O} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{Az} \\ \mathrm{Az}\end{matrix}\right\}\right) + \mathrm{C}\mathrm{O}'',\mathrm{O} + 3\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{H} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right)$$

Urée. Acide azoteux. Azote. Anhydride carbonique. Eau.

Ces deux dernières réactions de l'urée pouvaient être prévues; elles sont identiques à celles qui se produisent avec toutes les amides.

7° Un mélange de dissolutions d'urée et d'azotate d'argent se convertit par l'évaporation en nitrate d'ammoniaque et cyanate d'argent. Ce fait n'a rien qui doive surprendre, puisque, tout en ne présentant point les propriétés des cyanates ni celles des sels ammoniacaux, l'urée présente la composition du cyanate d'ammonium.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}\mathrm{O}'' \\ \mathrm{H}^2 \\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\mathrm{Az}^2 + \left.\begin{matrix}\mathrm{Az}\mathrm{O}^{2\prime} \\ \mathrm{Ag}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}\mathrm{O}'' \\ \mathrm{Ag}\end{matrix}\right\}\mathrm{Az} + \left.\begin{matrix}\mathrm{Az}\mathrm{O}^{2\prime} \\ \mathrm{Az}\mathrm{H}^4\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$$

Urée. Azotate d'argent. Cyanate d'argent. Azotate ammonique.

8° L'urée s'unit directement aux acides à la manière des alcaloïdes; elle ne se combine cependant ni à l'acide lactique, ni à l'acide urique, ni à l'acide hippurique.

Bien que dérivant de deux molécules d'ammoniaque, l'urée manifeste des tendances mono-acides. Une seule molécule d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique suffit pour la saturer.

L'urée peut aussi s'unir, au lieu d'acides, à des sels proprement dits; ainsi, à côté de l'azotate d'urée $\mathrm{C}\mathrm{H}^4\mathrm{Az}^2\mathrm{O},\mathrm{Az}\mathrm{H}\mathrm{O}^3$, il existe une combinaison d'urée et d'azotate sodique $\mathrm{C}\mathrm{H}^4\mathrm{Az}^2\mathrm{O},\mathrm{Az}\mathrm{Na}\mathrm{O}^3$; à côté du chlorhydrate d'urée $\mathrm{C}\mathrm{H}^4\mathrm{Az}^2\mathrm{O},\mathrm{H}\mathrm{Cl}$, se trouve le chlorure de sodium et d'urée $\mathrm{C}\mathrm{H}^4\mathrm{Az}^2\mathrm{O},\mathrm{Na}\mathrm{Cl}$... etc.

9° L'urée se combine également à certains oxydes métalliques, comme l'oxyde de mercure ou l'oxyde d'argent; on connaît, par exemple, les composés $\mathrm{C}\mathrm{H}^4\mathrm{Az}^2\mathrm{O},\mathrm{H}\mathrm{g}''\mathrm{O}$; $(\mathrm{C}\mathrm{H}^4\mathrm{Az}^2\mathrm{O})^2(\mathrm{H}\mathrm{g}''\mathrm{O})^3$; $\mathrm{C}\mathrm{H}^4\mathrm{Az}^2\mathrm{O}(\mathrm{H}\mathrm{g}''\mathrm{O})^2$; $(\mathrm{C}\mathrm{H}^4\mathrm{Az}^2\mathrm{O})^2(\mathrm{Ag}^2\mathrm{O})^3$.

Dosage de l'urée contenue dans l'urine. Nous ne donnerons pas toutes les méthodes qui ont été proposées, mais seulement celles qui conduisent à des résultats exacts.

1° M. Heintz pèse une quantité d'urine fraîche et froide dans un verre de 25 cent. cubes de capacité et en fait deux parts. La première qui pèse de 6 à 8 gr. est abandonnée pendant vingt-quatre heures dans un lieu frais avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique; l'acide urique se dépose et on le sépare par une simple filtration. Au liquide filtré que l'on place dans un creuset de platine, on

ajoute 6 gr. d'acide sulfurique, et l'on évapore doucement jusqu'à ce que le dégagement de gaz s'établisse. On recouvre alors le creuset avec un verre de montre pour éviter les projections et on le chauffe jusqu'à ce que les vapeurs d'acide en remplissent la capacité. On peut sans danger porter la température à 180°.

Lorsque la réaction est terminée, on filtre, on reçoit le liquide et les eaux de lavage dans une capsule de porcelaine et l'on évapore presque à siccité. On ajoute au résidu de l'acide chlorhydrique et du bichlorure de platine. On recueille le précipité sur un filtre, et après l'avoir bien lavé, on le dessèche et on le pèse. Le poids se compose du poids du chlorure double d'ammonium et de platine provenant du sulfate d'ammoniaque formé aux dépens de l'urée et des sels ammoniacaux existant dans l'urine, et du poids du chlorure double de platine et de potassium provenant des sels de potasse que l'urine renfermait.

La seconde portion de l'urine est directement précipitée par le bichlorure de platine. On recueille et on lave le précipité avec les précautions ordinaires; il contient les chlorures doubles formés aux dépens des sels potassiques et ammoniacaux de l'urine. Il est évident que si on défalque son poids (rapporté, bien entendu par le calcul au même poids d'urine) de celui du premier précipité, la différence donne la quantité de chlorure ammoniaco-platinique qui provient de l'urée. On peut ensuite calculer facilement le poids de l'urée décomposée. Il suffit de savoir que deux molécules de chlorure double correspondent à une molécule d'urée.

2° M. Bunsen conseille de chauffer un poids connu d'urine entre 220° et 240° dans un tube scellé à la lampe, après avoir mélangé ce liquide avec un grand excès de chlorure de barium ammoniacal et l'avoir filtré pour séparer le précipité dû aux sels de l'urine. Le carbonate d'ammoniaque qui se forme donne, en présence du chlorure de barium, un précipité de carbonate barytique. Du poids de ce dernier on peut déduire celui de l'urée; en effet, chaque molécule de ce sel correspond à une molécule d'urée.

3° M. Millon utilise la décomposition de l'urée par l'acide azoteux pour le dosage de ce corps. A cet effet, il traite 15 ou 20 gr. d'urine par une solution de nitrate mercureux acide, contenant beaucoup de vapeurs nitreuses. Il fait passer les gaz qui se dégagent, d'abord sur de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique pour absorber les vapeurs nitreuses, puis dans un tube à boules de Liebig qui renferme une solution de potasse et qui est destiné à retenir l'anhydride car-

bonique. On obtient le poids de l'urée en multipliant par 1,3636, celui de l'anhydride carbonique obtenu.

4° M. Lecomte a recours à l'action que le chlore exerce sur une dissolution aqueuse d'urée. Il place l'urine dans un petit ballon dont il chasse l'air au moyen d'un courant de gaz carbonique, après quoi il fait arriver un courant de chlore dans le ballon en chauffant légèrement. Les gaz qui se dégagent sont reçus dans une cloche à mercure renfermant une solution de potasse destinée à absorber l'acide chlorhydrique, l'anhydride carbonique et l'excès de chlore. A la fin de l'opération on chasse tout l'azote que l'appareil renferme, en y faisant passer de nouveau du gaz carbonique, et l'on mesure l'azote que la petite cloche contient. Connaissant la densité de l'azote on déduit son poids de son volume et au moyen de ce poids on calcule celui de l'urée. On sait en effet que Az^2 correspondent à une molécule de ce corps, c'est-à-dire que 28 parties d'azote correspondent à 60 parties d'urée.

5° M. Liebig prépare une dissolution normale et titrée d'azotate mercurique sans excès d'acide et verse cette liqueur dans l'urine jusqu'à cessation de précipité. De la quantité de liqueur employée il déduit la quantité d'urée. Le titrage de la liqueur se fait en précipitant un poids connu d'urée pure dissoute dans l'eau.

Toutefois, l'acide qui devient libre à mesure que la précipitation s'opère empêche la précipitation ultérieure de la combinaison ; pour obvier à cet inconvénient il faut, chaque fois que la précipitation cesse, saturer exactement la liqueur avec de l'eau de baryte. On ne doit se considérer comme ayant précipité toute l'urée que lorsque la précipitation ne recommence pas après cette saturation.

Le procédé de M. Liebig peut servir à extraire l'urée contenue dans le sang. Après avoir séparé le caillot qui se forme spontanément, et avoir coagulé l'albumine par la chaleur, on filtre et l'on précipite l'urée de la liqueur filtrée, au moyen de l'azotate mercurique. Le précipité, recueilli sur un filtre est lavé et mis en suspension dans l'eau puis décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré; il se produit du sulfure de mercure et de l'urée qui reste en dissolution. On filtre et l'on dose l'urée dans la liqueur filtrée par un des procédés indiqués ci-dessus. On ne pourrait pas doser directement l'urée dans le sérum, parce que ce liquide en renferme trop peu et qu'il faut, avant d'en déterminer la quantité, concentrer cette quantité sous un petit volume.

URÉES COMPOSÉES.

On nomme urées composées des corps qui représentent de l'urée dont l'hydrogène est remplacé en totalité ou en partie par des radicaux d'alcools ou des radicaux d'acides.

Les urées composées à radicaux alcooliques peuvent renfermer des radicaux d'alcools monoatomiques, elles se rapportent alors au même type que l'urée; elles peuvent aussi renfermer des radicaux d'alcools polyatomiques, elles appartiennent, dans ce cas, à un type plus condensé.

Nous devons donc passer en revue : 1° les urées qui appartiennent, comme l'urée simple, au type Az^2H^6; 2° celles qui appartiennent à un type plus condensé.

URÉES QUI APPARTIENNENT AU TYPE Az^2H^6.

Parmi ces urées, il en est qui renferment des radicaux d'alcools et d'autres qui renferment des radicaux d'acides; on en connaît, en outre, qui renferment le soufre et le phosphore au nombre de leurs éléments.

Urées qui renferment des radicaux d'alcools.

Dans l'urée ordinaire, un, deux, trois ou quatre atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des radicaux d'alcools monoatomiques; de là des urées de premier, de deuxième, de troisième ou de quatrième degré.

Pour dénommer les urées composées, on fait précéder le mot urée du nom du radical ou des radicaux qui entrent dans leur composition, précédés eux-mêmes des particules, *di*, *tri*, *tétra*, qui indiquent le nombre de molécules de chacun d'eux.

Ainsi, l'on dira : éthyl-urée, diéthyl-urée, éthyl-amyl-urée, tétréthyl-urée, etc.

Urées monoalcooliques. — Préparation. Ces urées se préparent soit en faisant agir l'acide cyanique sur les monamines primaires, soit en faisant agir l'ammoniaque sur les éthers cyaniques.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5,H\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Acide cyanique. — Éthylamine. — Éthyl-urée (Éthyl-carbo-diamide).

$$\left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5,H\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Cyanate d'éthyle. — Ammoniaque. — Éthyl-urée.

Propriétés. Traitées par les alcalis, ces urées donnent un carbonate alcalin et dégagent un mélange d'ammoniaque et d'une monamine primaire

$$\left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5,H\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Éthyl-urée. — Potasse. — Carbonate de potasse. — Ammoniaque.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Éthylamine.

Suivant M. Volhard, les urées obtenues par l'action de l'acide cyanique sur les monamines primaires, et celles que l'on obtient en traitant les éthers cyaniques par l'ammoniaque, ne seraient point identiques, bien que se résolvant en les mêmes produits sous l'influence de la potasse; il y aurait entre elles, certaines différences physiques.

Urées dialcooliques. — Préparation. *Premier procédé.* On peut obtenir ces urées en faisant agir une monamine primaire, sur un éther cyanique.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}CO''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Éthylamine. — Cyanate d'éthyle. — Diéthyl-urée.

Deuxième procédé. — On obtient encore ces corps en traitant les éthers cyaniques par l'eau.

$$2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + CO'',O$$

Éther cyanique. — Eau. — Diéthyl-urée. — Anhydride carbonique.

Il est probable que cette réaction s'accomplit en deux temps : une

molécule d'éther cyanique se transforme d'abord, sous l'influence de l'eau, en monamine primaire et anhydride carbonique, et la monamine primaire s'unit à une seconde molécule d'éther cyanique pour constituer une urée dialcoolique.

PREMIÈRE PHASE.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + CO'',O$$

Éther cyanique. Eau. Éthylamine. Anhydride carbonique.

DEUXIÈME PHASE.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}CO''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Éther cyanique. Éthylamine. Diéthyl-urée.

Troisième procédé. Enfin, ces composés peuvent encore être préparés par l'action d'une monamine secondaire sur l'acide cyanique.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}CO''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 .$$

Acide cyanique. Diéthylamine. Diéthyl-urée.

Propriétés. 1° Sous l'influence des alcalis, les urées obtenues par l'action des éthers cyaniques sur les monamines primaires se résolvent en un carbonate alcalin et en deux molécules de monamines primaires.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Diéthyl-urée. Potasse. Carbonate de potasse. Éthylamine.

$$+ \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Éthylamine.

2° Celles de ces urées qui ont été obtenues par l'action de l'eau sur les éthers cyaniques se comportent de même sous l'influence des alcalis. Ce qui justifie l'hypothèse que nous avons émise sur leur mode de formation.

3° Les urées obtenues au moyen des monamines secondaires et de l'acide cyanique se décomposent, sous l'influence des alcalis, en carbonate alcalin, ammoniaque et monamines secondaires.

$$\underset{\text{Diéthyl-urée.}}{\left.\begin{matrix}\text{CO}'' \\ (\text{C}^2\text{H}^5)^2 \\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}^2} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\begin{matrix}\text{K} \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O})} = \underset{\text{Carbonate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}\text{CO}'' \\ \text{K}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2} + \underset{\text{Éthylamine.}}{\left.\begin{matrix}\text{H} \\ \text{H} \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}}$$

$$\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}$$

Diéthylamine.

Les différences que l'on observe entre les urées qui appartiennent à un même degré de substitution, suivant la manière dont elles ont été préparées, tendent à prouver que dans ces corps le groupe cyanique et le groupe ammoniacal restent plus ou moins distincts. Sous l'influence des alcalis, le groupe ammoniacal devient libre et le groupe cyanique se décompose comme s'il était seul.

Lorsque l'urée contient, comme groupe cyanique, du cyanate d'éthyle et, comme composé ammoniacal, de l'éthylamine, la potasse la dédouble d'abord en éthylamine et cyanate d'éthyle. Ce dernier se décompose ensuite avec production de carbonate alcalin et mise en liberté d'une seconde molécule d'éthylamine.

Au contraire, l'urée renferme-t-elle de l'acide cyanique et de la diéthylamine, cette monamine secondaire se sépare d'abord de l'acide cyanique, et la potasse décompose ensuite ce dernier corps en donnant naissance à du carbonate potassique et à de l'ammoniaque. Au lieu d'obtenir, comme dans le cas précédent deux molécules d'éthylamine, on obtient, par suite, une molécule de diéthylamine et une molécule d'ammoniaque.

On peut encore exprimer cette isomérie par les formules suivantes :

$$1^\circ \quad \text{C}\left\{\begin{matrix}\text{Az.H.C}^2\text{H}^5 \\ \text{O}'' \\ \text{Az.H.C}^2\text{H}^5\end{matrix}\right. + \underset{\text{Potasse caustique.}}{2(\text{H.OK})} = \underset{\text{Carbonate potassique.}}{\text{C}\left\{\begin{matrix}\text{OK} \\ \text{O}'' \\ \text{OK}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Éthylamine.}}{2\left((\text{Az})\left\{\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{H} \\ \text{H}\end{matrix}\right.\right)}$$

Diéthyl-urée.

$$2^\circ \quad \underset{\text{Diéthylamine.}}{\text{C}\left\{\begin{matrix}\text{Az.C}^2\text{H}^5\text{.C}^2\text{H}^5 \\ \text{O}'' \\ \text{AzH}^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse caustique.}}{2(\text{H.OK})} = \underset{\text{Carbonate potassique.}}{\text{C}\left\{\begin{matrix}\text{OK} \\ \text{O}'' \\ \text{OK}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{\text{AzH}^3}$$

$$+ \underset{\text{Diéthylamine.}}{\text{Az}\left\{\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{H}\end{matrix}\right.}$$

Urées trialcooliques. Aucune urée de cet ordre n'est connue jusqu'ici. M. Wurtz avait cru en obtenir une en faisant agir la diéthylamine sur l'éther cyanique, mais il s'est aperçu plus tard, que le produit qui avait pris naissance n'était autre que la diéthyl-urée, formée par la réaction du cyanate d'éthyle sur de l'eau que la diéthylamine renfermait.

Peut-être obtiendrait-on des urées trialcooliques en chauffant les urées dialcooliques avec un éther iodhydrique.

Urées tétralcooliques. M. Hofmann paraît avoir obtenu la tétréthyl-urée en traitant l'acide cyanique par l'hydrate de tétréthylammonium. Les propriétés de ce corps ne sont pas connues.

Urées à radicaux acides.

Préparation. M. Zinin est parvenu à remplacer, dans l'urée, un atome d'hydrogène par des radicaux acides, en chauffant ce corps avec un chlorure acide.

$$\left.\begin{matrix}\text{CO}'' \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}^2 + \left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{Cl}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\text{CO}'' \\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O},\text{H} \\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}^2 + \left.\begin{matrix}\text{H} \\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}$$

Urée. — Chlorure d'acétyle. — Acétyl-urée. — Acide chlorhydrique.

Nous avons déjà vu que M. Poensgen a obtenu la cyanurée par un procédé semblable, c'est-à-dire en chauffant l'urée avec de l'iodure de cyanogène.

Jusqu'à ce jour on n'a point obtenu d'urées où plus d'un atome d'hydrogène soit remplacé par des radicaux acides.

Propriétés. Lorsqu'on chauffe une urée à radical acide, elle se dédouble en acide cyanurique et en une amide de l'acide qui se trouvait dans l'urée soumise à l'action de la chaleur.

$$3\left(\left.\begin{matrix}\text{CO}'' \\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O},\text{H} \\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}^2\right) = \left.\begin{matrix}(\text{CO}'')^3 \\ \text{H}^3\end{matrix}\right\}\text{Az}^3 + 3\left(\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{H} \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}\right)$$

Acétyl-urée. — Acide cyanurique. — Acétamide.

Urées sulfurées et phosphorées.

En substituant, dans la préparation des urées composées, un éther sulfocyanique aux éthers cyaniques, et une phosphine aux amines, M. Hofmann a obtenu une urée à quatre radicaux alcooliques, dont

l'oxygène est remplacé par du soufre et dont la moitié de l'azote est remplacé par du phosphore.

$$\left.\begin{matrix}\text{CS}'' \\ \text{C}^6\text{H}^5\end{matrix}\right\}\text{Az} + \text{P}\left\{\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}\text{CS}'' \\ \text{C}^6\text{H}^5,\text{C}^2\text{H}^5 \\ (\text{C}^2\text{H}^5)^2\end{matrix}\right\}\text{Az,P}$$

Sulfocyanate de phényle. — Triéthyl-phosphine.

URÉES QUI APPARTIENNENT A UN TYPE PLUS CONDENSÉ.

En traitant le dichlorure d'éthylène diammonium par le cyanate d'argent et séparant le produit du chlorure d'argent insoluble, au moyen de l'eau ou de l'alcool, M. Volhard a obtenu l'urée éthylénique. Cette urée se forme par l'union de deux molécules d'acide cyanique avec une molécule d'éthylène diamine.

$$\left[\left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^{4''} \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}^2\right]\text{Cl}^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}\text{CO}'' \\ \text{Ag}\end{matrix}\right\}\text{Az}\right) = \underbrace{\left.\begin{matrix}\text{CO}'' \\ \text{CO}'' \\ \text{C}^2\text{H}^{4''} \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}^4}_{\text{Urée éthylénique.}} = \text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^4\text{O}^2$$

Dichlorure d'éthylène-diammonium. — Cyanate d'argent.

$$+ 2\left(\left.\begin{matrix}\text{Ag} \\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}\right)$$

Chlorure d'argent.

Sous l'influence de la potasse, cette urée se transforme en carbonate potassique, ammoniaque et éthylène-diamine.

$$\left.\begin{matrix}\text{CO}'' \\ \text{CO}'' \\ \text{C}^2\text{H}^{4''} \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}^4 + 4\left(\left.\begin{matrix}\text{K} \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}\text{CO}'' \\ \text{K}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}\text{H} \\ \text{H} \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}\right)$$

Urée éthylénique. — Hydrate potassique. — Carbonate de potasse. — Ammoniaque.

$$+ \left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^{4''} \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Az}^2$$

Éthylène-diamine.

L'urée éthylénique se combine à l'acide chlorhydrique en présence du bichlorure de platine, et donne naissance à un chlorure double

qui répond à la formule $(C^4H^{10}Az^4O^2)^2\,(HCl)^2,PtCl^4$. Quoique dérivant de 4 molécules d'ammoniaque cette urée conserve donc les caractères d'une molécule simple d'ammoniaque; c'est une tétramine monoacide.

En soumettant le cyanate argentique à l'action du dibromure d'éthylène-diammonium diéthylique, M. Volhard a obtenu l'urée éthylène-diéthylique α $C^8H^{18}Az^4O^2$.

$$2\left(\begin{matrix}CO''\\Ag\end{matrix}\right\}Az\right) + \left[\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(C^2H^5)^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2\Bigg]Br^2 = 2\left(\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right)$$

Cyanate d'argent. — Bromure d'éthylène-diammonium diéthylique. — Bromure d'argent.

$$+ \left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\C^2H^{4''}\\(C^2H^5)^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^4$$

Urée éthylène-diéthylique.

Cette urée se décompose par la potasse de la même manière que la précédente, c'est-à-dire qu'elle fournit de l'éthylène-diamine diéthylique, de l'ammoniaque et du carbonate de potasse.

En versant de l'éthylène-diamine dans du cyanate d'éthyle, M. Volhard a obtenu une urée qui présente la même composition que la précédente, l'urée éthylène-diéthylique β.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\begin{matrix}CO''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\C^2H^{4''}\\(C^2H^5)^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^4$$

Éthylène-diamine. — Cyanate d'éthyle. — Urée éthylène-diéthylique.

Ces deux substances toutefois, ne sont point identiques; l'urée éthylène diéthylique β, au lieu de donner, sous l'influence des alcalis, de l'éthylène-diamine diéthylique et de l'ammoniaque, donne de l'éthylène-diamine et de l'éthylamine.

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ CO'' \\ C^2H^{4''} \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^4 = 4\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} CO'' \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^2\right) + 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az\right)$$

Urée éthylène diéthylique. — Potasse. — Carbonate de potasse. — Éthylamine.

$$+ \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$$

Éthylène-diamine.

L'isomérie que l'on observe entre les urées éthylène-diéthyliques α et β est du même genre que celle que nous avons signalée entre la diéthyl-urée obtenue par l'éthylamine et l'éther cyanique, et la diéthyl-urée obtenue par l'acide cyanique et la diéthylamine.

GROUPE QUINONIQUE ET SES HOMOLOGUES.

Il existe, dans les quinquinas, un acide, l'acide quinique $C^7H^{12}O^6$, qui se rattache jusqu'à un certain point à la série benzoïque. M. Lautemann a démontré, en effet, que sous l'influence de l'acide iodhydrique il se transforme en acide benzoïque.

PREMIÈRE PARTIE.

$$C^7H^{12}O^6 + 8\left(\left.\begin{matrix} H \\ I \end{matrix}\right\}\right) = 4\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + 4\left(\left.\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\}\right) + C^7H^{12}O^2$$

Acide quinique. — Acide iodhydrique. — Eau. — Iode. — Corps inconnu.

DEUXIÈME PARTIE.

$$C^7H^{12}O^2 + 3\left(\left.\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\}\right) = 6\left(\left.\begin{matrix} H \\ I \end{matrix}\right\}\right) + C^7H^6O^2$$

Corps inconnu. — Iode. — Acide iodhydrique. — Acide benzoïque.

Selon M. Lautemann, la production du corps intermédiaire $C^7H^{12}O^2$ est probable ; ce corps n'a cependant pas été isolé.

Lorsqu'on soumet l'acide quinique à l'action des agents oxydants, on le transforme en une substance qui répond à la formule $C^6H^4O^2$, et qui a reçu le nom de quinone.

$$\underset{\text{Acide quinique.}}{C^7H^{12}O^6} + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \underset{\text{Quinone.}}{C^6H^4O^2}$$
$$\text{Oxygène.} \qquad \text{Eau.}$$

La quinone fixe facilement H^2, sous l'influence des corps réducteurs, et se transforme en hydro-quinone $C^6H^6O^2$. La quinone et l'hydro-quinone se combinent entre elles et forment un composé appelé hydro-quinone verte, dont la formule est $C^6H^4O^2,C^6H^6O^2$. Ce produit a la couleur des ailes de cantharides.

Dans la quinone et dans l'hydro-quinone, 4 atomes d'hydrogène peuvent être remplacés, séparément ou simultanément par du chlore.

Lorsqu'on traite la quinone perchlorée par un alcali, on obtient le sel de potasse de l'acide bichloro-quinonique.

$$\underset{\text{Perchloro-quinone.}}{C^6Cl^4O^2} + 4\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$
$$\text{Potasse.}$$
$$+ \underset{\text{Bichloro-quinonate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C^6Cl^2O^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Enfin, il existe deux amides chloro-quinoniques, la chloro-quinonamide $C^6Cl^2H^4O^2Az^2$, et l'acide bichloro-quinonamique $C^6H^3Cl^2AzO^3$.

L'acide quinonique $C^6H^4O^4$ n'est point connu, mais son existence ne saurait être douteuse, puisqu'on connaît ses dérivés chlorés.

Quelles sont les formules rationnelles qui conviennent à tous ces corps?

Selon moi, la quinone est une aldéhyde du deuxième degré, dérivée d'un glycol inconnu $C^6H^8O^2$, par élimination de H^4, et l'hydro-quinone, une aldéhyde du premier degré, dérivée du même glycol par élimination de H^2 seulement. Dans cette hypothèse, les divers corps dont nous avons parlé prennent les formules suivantes.

Quinone. . . . . $\left.\begin{matrix}C^6H^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}$

Bichloro-quinone ou chlorure de quinoïle . . . . . $\left.\begin{matrix}C^6H^2O^{2''}\\Cl^2\end{matrix}\right\}$

Quinone perchlorée ou chlorure de quinoïle perchloré. $\left.\begin{matrix}C^6Cl^2O^{2''}\\Cl^2\end{matrix}\right\}$

Acide quinonique. . . . . $\left.\begin{matrix}C^6H^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$

Acide bichloro-quinonique. . . . . $\left.\begin{matrix} C^6Cl^2O^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$

Diamide quinonine. . . . . $\left.\begin{matrix} C^6H^2O^{2''} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$

Diamide bichloro-quinonique. . . . . $\left.\begin{matrix} C^6Cl^2O^{2''} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$

Acide quinonamique. . . . . $\left.\begin{matrix} \left[\begin{matrix} C^6H^2O^{2''} \\ H \end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$

Acide bichloro-quinonamique. . . . . $\left.\begin{matrix} \left[\begin{matrix} C^6Cl^2O^{2''} \\ H \end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$

Hydro-quinone. . . . . $\left.\begin{matrix} \left(\begin{matrix} C^6H^4O'' \\ H \end{matrix}\right\} O\right)' \\ H \end{matrix}\right\}$

Quant à l'hydro-quinone verte, on doit la considérer comme une simple combinaison de quinone et d'hydro-quinone, et cette combinaison est facile à concevoir, puisque ni la quinone, ni l'hydro-quinone ne sont saturées.

Si notre manière d'envisager l'hydro-quinone est juste, si ce corps est une aldéhyde, on doit prévoir l'existence d'un acide qui aurait pour formule $\left.\begin{matrix} C^6H^4O'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 = C^6H^6O^3$, et qui serait diatomique et monobasique.

Gerhardt admettait les formules que nous avons données de la quinone et des acides qui en dérivent, mais il n'en a proposé aucune pour l'hydro-quinone.

L'hydro-quinone est isomérique avec le pyrocatechol (acide oxyphénique).

On connaît actuellement deux homologues de la quinone, la phlorone $C^8H^8O^2$, obtenue par l'oxydation du phénol ordinaire mêlé de phénol crésylique, et le thymoïle $C^{12}H^{16}O^2$, obtenu par l'oxydation du phénol thymilique ou thymol $C^{10}H^{14}O$.

A la phlorone et au thymoïle correspondent des corps qui sont les homologues de l'hydro-quinone et de l'hydro-quinone verte.

On ne s'explique guère comment l'oxydation du phénol crésylique et du phénol thymilique peuvent donner naissance à des composés qui sont plus carburés que ces phénols eux-mêmes.

COMPOSÉS NON SÉRIÉS.

A côté de toutes les classes de composés dont nous nous sommes occupés se trouvent d'autres classes de corps qui ne peuvent point, comme les précédentes, être rangées dans les séries principales. Parmi ces corps, les uns appartiennent, en réalité, aux séries principales, mais sont encore trop imparfaitement connus pour qu'on sache quelle place ils doivent y occuper. Pour certains autres, cela est plus douteux, bien que ce soit possible; au nombre de ces derniers se trouvent les substances albuminoïdes. Ces substances ne constituent pas, à proprement parler, des espèces chimiques; ce sont des organes ou des débris d'organes dont l'histoire devrait appartenir à la biologie plutôt qu'à la chimie. Nous n'en parlerons ici que pour nous conformer à l'usage.

Nous diviserons les composés non sériés en 5 groupes :

1° Le groupe des alcaloïdes naturels.

2° Le groupe de l'acide urique et de ses dérivés.

3° Le groupe qui renferme la xanthine, l'hypoxanthine, la guanine, la créatine..., etc., tous corps qui ont entre eux des relations très-étroites.

4° Le groupe des principes albuminoïdes.

5° Le groupe des substances gélatineuses.

ALCALOIDES NATURELS.

On extrait de certains végétaux des corps qui peuvent, à la manière de l'ammoniaque et des alcalis organiques artificiels, se combiner directement aux acides pour former des sels. On a donné à ces corps le nom d'alcaloïdes naturels.

Les alcaloïdes naturels doivent se diviser en deux sections. La première renferme ceux qui ne contiennent pas d'oxygène. Ils sont volatils et portent, par cette raison, le nom d'alcaloïdes naturels volatils.

La seconde section contient ceux qui sont oxygénés; on les

nomme alcaloïdes fixes, parce que la plupart d'entre eux ne peuvent point être réduits en vapeur.

ALCALOIDES VOLATILS.

Extraction. Ces alcaloïdes existent dans les végétaux, tantôt à l'état de sels solubles, tantôt à l'état de sels insolubles. S'ils y existent à l'état de sels solubles, on fait une décoction très-concentrée de la plante, on ajoute à cette solution un excès de potasse et l'on agite avec de l'éther. L'alcaloïde devenu libre se dissout dans ce liquide, en même temps que certaines impuretés.

On sature ensuite l'éther par un acide étendu ; il se forme ainsi un sel soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther, de manière que les impuretés restent dans ce dernier liquide, tandis que l'alcaloïde passe dans sa solution aqueuse.

En soumettant cette solution au même traitement que la décoction primitive, on obtient une solution éthérée de l'alcaloïde ; cette solution est chauffée quelque temps à 100° pour chasser l'éther, et le résidu est soumis à la distillation.

Tel est le procédé à l'aide duquel on extrait la nicotine du tabac.

On peut encore distiller la plante en présence de la potasse, saturer le produit distillé par l'acide sulfurique, évaporer à siccité, reprendre par l'alcool, qui dissout le sel de l'alcali cherché, et non le sulfate d'ammoniaque qui s'y trouve toujours mêlé, et extraire l'alcaloïde de son sulfate comme dans la méthode précédente. C'est ainsi que l'on extrait la conine des semences de ciguë.

Si les alcaloïdes étaient à l'état de sels insolubles, on les transformerait d'abord en sels solubles, en faisant bouillir les plantes avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique dilué.

Propriétés. Les propriétés de ces alcaloïdes sont tout à fait identiques avec celles des alcaloïdes artificiels, à côté desquels on doit les placer. Une partie de leur hydrogène peut être remplacée par des radicaux alcooliques. Cependant, en introduisant dans ceux de ces corps que l'on connaît actuellement un ou tout au moins deux radicaux alcooliques, on les transforme en alcalis quaternaires. Ces composés sont donc soit des alcaloïdes secondaires, soit des alcaloïdes tertiaires. Ainsi, la conine $C^8H^{15}Az$ est un alcali secondaire $\left.\begin{matrix}C^8H^{14}\\H\end{matrix}\right\}Az$.

Comme on n'a jamais produit ces corps synthétiquement, il est à peu près impossible de savoir si les radicaux qui s'y trouvent substitués à H^2 ou à H^5 constituent des groupes indivisibles di ou triatomiques, ou s'ils constituent plusieurs groupes monoatomiques différents ; on peut, tout aussi bien, supposer que la conine réponde à la formule $\left.\begin{matrix}C^4H^{7'}\\C^4H^{7'}\\H\end{matrix}\right\}Az$, qu'à la formule $\left.\begin{matrix}C^8H^{14''}\\H\end{matrix}\right\}Az$.

Bien qu'on sache que les alcaloïdes dont nous parlons ici ont une constitution analogue à celle des ammoniaques composées, il est donc impossible pour le moment de décider à quelle série ils appartiennent, et c'est pourquoi nous les avons placés parmi les corps non sériés. Ces alcaloïdes sont des poisons très-actifs.

Le plus important de ces alcaloïdes est la nicotine ou alcaloïde du tabac.

La nicotine répond à la formule $C^{10}H^{14}Az^2$. C'est un liquide transparent, incolore, oléagineux, d'une légère odeur de tabac. Sa densité à l'état liquide est de 1,053 à 4° ; sa densité de vapeur est de 5,607 ; sa saveur est brûlante.

La nicotine absorbe peu à peu l'oxygène de l'air en jaunissant et en s'épaississant.

Elle se dissout facilement dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine ; elle est même hygroscopique. Elle peut absorber jusqu'à 177 pour 100 d'eau lorsqu'elle est dans une atmosphère saturée. Ainsi hydratée, elle se solidifie dans un mélange de glace et de sel marin. Desséchée sur la potasse et anhydre, elle ne se concrète pas à —10°.

La nicotine bout vers 250° en s'altérant un peu ; le mieux pour l'avoir pure est de la distiller avec de l'eau ou dans le vide. Ses vapeurs sont si irritantes que l'on a peine à respirer dans une pièce où l'on a volatilisé une goutte de cet alcali.

La nicotine dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière. Sa solution aqueuse est très-alcaline et précipite un grand nombre de sels métalliques.

L'iode se combine avec cet alcaloïde et donne un alcali nouveau, l'iodo-nicotine $C^{10}H^{14}Az^2I^6$, lequel peut, à la manière de la nicotine elle-même, donner des sels cristallisés. Cette iodo-nicotine se décompose par la chaleur en mettant de l'iode en liberté ; la potasse en sépare de la nicotine.

La nicotine, dérivée de deux molécules d'ammoniaque, s'unit à

deux molécules des acides monoatomiques; son chlorhydrate est $C^{10}H^{14}Az^2,2HCl$. Traitée par les éthers iodhydriques, la nicotine se dédouble et donne des dérivés éthylés ou méthylés de l'ammonium composé $C^5H^8Az = \left.\begin{matrix} C^5H^{7'''} \\ H \end{matrix}\right\} Az$.

$$\underset{\text{Nicotine.}}{C^{10}H^{14}Az^2} + 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ I \end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} C^5H^{7'''} \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Az,I\right)$$

Iodure d'éthyle. — Iodure d'éthyl-nicotyl-ammonium.

Ce mode d'action tout à fait insolite des éthers iodhydriques, tend à établir que la nicotine renferme deux fois le groupe C^5H^7 triatomique; sa formule serait d'après cela $\left.\begin{matrix} C^5H^{7'''} \\ C^5H^{7'''} \end{matrix}\right\} Az^2$.

ALCALOIDES FIXES.

Extraction. Le procédé d'extraction est un peu différent, selon que ces corps sont ou ne sont pas solubles dans l'eau. Lorsqu'ils sont insolubles dans ce liquide, ce qui est le cas général, on fait une décoction de la plante, soit avec de l'eau pure, si les sels que la plante renferme sont solubles, soit avec de l'eau acidulée par un acide minéral, si c'est le contraire; puis, après avoir filtré et suffisamment concentré la solution, on la précipite par la chaux, l'ammoniaque ou le carbonate de soude. Le précipité, recueilli sur un filtre, est lavé et desséché. Après dessiccation on le traite par l'alcool qui dissout l'alcaloïde, on filtre et l'on évapore le dissolvant. Quelquefois il est utile de décolorer la solution alcoolique par le noir animal. Souvent aussi la purification exige une série d'opérations qui ne peuvent être décrites ici parce qu'elles varient avec chaque cas particulier, mais qui toujours rentrent dans les procédés généraux de l'analyse immédiate que nous avons décrits ailleurs.

Lorsque l'alcaloïde est soluble dans l'eau, on cherche, par les diverses méthodes décrites à l'occasion de l'analyse immédiate, à en obtenir soit un chlorure, soit un sulfate soluble. Dans le cas du chlorure, on traite la solution de ce sel par un léger excès d'oxyde d'argent, et dans le cas du sulfate on précipite exactement la liqueur par l'eau de baryte pour enlever les éléments de l'acide sulfurique.

Dans l'un et l'autre cas l'alcaloïde reste en solution dans l'eau. On filtre et l'on évapore la liqueur.

Propriétés. 1° Un grand nombre de ces alcaloïdes ont des propriétés basiques très-prononcées et saturent les acides les plus énergiques. Tous sont oxygénés.

2° L'iodure de potassium ioduré, la solution de l'iodure double de potassium et de mercure, le phospho-molybdate de soude, et l'acide gallo-tannique précipitent tous les alcaloïdes, sans exception, même en solution étendue. L'iodomercurate et le phosphomolybdate sont surtout excellents au point de vue analytique, parce qu'ils précipitent les alcaloïdes et seulement les alcaloïdes.

3° Lorsqu'on les distille avec de l'hydrate de potasse ou de soude, les alcaloïdes fixes se décomposent ordinairement, et parmi les produits de leur décomposition on rencontre des alcaloïdes volatils. Dans ces conditions, par exemple, la cinchonine fournit de la quinoléine C^9H^7Az, de la lépidine $C^{10}H^9Az$, de la pyrridine $C^{10}H^5Az$, de la picoline C^6H^7Az, de la lutidine C^7H^9Az et de la collidine $C^8H^{11}Az$.

4° Lorsqu'on fait agir l'iodure d'éthyle ou de méthyle sur ces corps, il se fait une addition directe. L'iodure ainsi formé, soumis à l'action de l'oxyde d'argent, humide, donne naissance à un hydrate d'ammonium quaternaire*. Toutes ces bases doivent donc être considérées comme des bases tertiaires. Ce sont d'ailleurs tantôt des monamines, tantôt des diamines... etc.

5° Ces alcaloïdes sont d'ordinaire des poisons ou tout au moins des médicaments très-actifs.

Constitution des alcaloïdes fixes. Longtemps on a comparé les alcaloïdes oxygénés naturels aux urées, c'est-à-dire qu'on les croyait des amides basiques. Cette hypothèse n'est guère admissible, au moins pour ceux dont les propriétés basiques sont très-prononcées. Les amides basiques, comme les urées, sont toujours, en effet, des bases très-faibles.

Les alcaloïdes naturels oxygénés doivent être bien plutôt assimilés aux alcaloïdes artificiels oxygénés, découverts par M. Wurtz. Le seul point par où ils en diffèrent, c'est qu'ils ne présentent pas comme ces derniers trois atomes d'hydrogène remplaçables. Cette différence s'explique d'ailleurs très-facilement. Les alcaloïdes de M. Wurtz ne posséderaient plus d'hydrogène remplaçable si on substituait des radicaux alcooliques à ceux qu'ils contiennent; ainsi l'alcaloïde hypothétique que l'on obtiendrait probablement en sub-

(*) On reconnaît qu'un alcaloïde est au quatrième degré de substitution à ce caractère que l'iodure de méthyle n'y produit plus de substitution nouvelle.

stituant trois éthyles à trois hydrogènes dans la trioxéthylamine $\left(\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H\end{matrix}\Big\}O\right)^3Az$. serait tout à fait comparable, par ses propriétés et sa composition, aux alcaloïdes oxygénés naturels :

$$\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O\right]'\\\left[\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O\right]'\\\left[\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O\right]'\end{matrix}\right\}Az = C^{12}H^{27}AzO^3$$

Les principaux alcaloïdes naturels sont les suivants .

ALCALIS DES GRAINES DE PEGANUM HARMALA.

Harmaline.	$C^{13}H^{14}Az^2O$
Harmine.	$C^{13}H^{12}Az^2O$

ALCALOÏDES DE L'OPIUM.

Morphine.	$C^{17}H^{19}AzO^3$,aq
Codéine	$C^{18}H^{21}AzO^3$,aq
Thébaïne.	$C^{19}H^{21}AzO^3$
Papavérine.	$C^{20}H^{21}AzO^4$
Narcotine.	$C^{23}H^{25}AzO^7$
Narcéine.	$C^{23}H^{29}AzO^9$

ALCALOÏDES DES STRYCHNOS.

Strychnine	$C^{21}H^{22}Az^2O^2$
Brucine.	$C^{23}H^{26}Az^2O^4$,4aq.

ALCALOÏDES DES QUINQUINAS.

Quinine.	$C^{20}H^{24}Az^2O^2$,*n*aq
Quinidine.	
Quinicine.	
Cinchonine	$C^{20}H^{24}Az^2O$
Cinchonidine.	
Cinchonicine.	
Aricine.	$C^{23}H^{26}Az^2O^4$

L'ALCALI DE L'ACONIT.

L'aconitine. . . . . $C^{30}H^{47}AzO^{7}$

L'ALCALI DU VERATRUM ALBUM.

La vératrine. . . . . $C^{32}H^{52}Az^{2}O^{8}$

L'ALCALI DE LA BELLADONE.

L'atropine. . . . . $C^{17}H^{23}AzO^{3}$

ÉTUDE DES ALCALOÏDES FIXES LES PLUS IMPORTANTS.

Morphine $C^{17}H^{19}AzO^{3} + 2aq$. — Pour préparer la morphine, on épuise l'opium à plusieurs reprises par de l'eau tiède, et l'on presse après chaque fois. Les liqueurs sont ensuite évaporées à 65° ou 75° à l'aide d'un courant de vapeur, après que l'on a eu soin d'y ajouter 100 grammes de marbre en poudre par chaque kilogramme d'opium. Quand la liqueur est devenue sirupeuse, on y ajoute de l'eau, on sépare par le filtre le méconate de chaux qui s'est déposé, et on concentre à une douce chaleur. Au liquide concentré et chaud, on ajoute ensuite une dissolution qui doit renfermer 100 grammes d'eau, 50 grammes de chlorure de calcium et 8 grammes d'acide chlorhydrique par kilogramme d'opium, et l'on abandonne le mélange à lui-même pendant 15 jours. Ce laps de temps écoulé, on exprime dans un linge les cristaux de chlorhydrate de morphine qui se sont déposés, on les dissout dans l'alcool et on les fait cristalliser de nouveau après avoir décoloré leur solution à l'aide du charbon animal.

A l'aide de ce chlorhydrate, on peut ensuite préparer très-facilement la morphine elle-même. Il suffit pour cela de dissoudre ce sel dans l'eau et de précipiter la solution par l'ammoniaque. Toutefois, il est important de n'employer que la quantité strictement nécessaire de ce réactif; sans cela, on perdrait de la morphine, cet alcaloïde étant soluble dans l'ammoniaque.

Le bon opium de Smyrne renferme de 10 à 15 pour 100 de morphine.

Si on veut obtenir la morphine absolument pure, il faut l'épuiser par l'éther qui ne la dissout pas, et qui la débarrasse d'une petite quantité de narcotine dont elle est souvent souillée.

La morphine cristallise en prismes transparents du quatrième système; l'eau froide en dissout à peu près un millième, l'eau bouillante deux millièmes, l'alcool cinquante millièmes, l'éther des traces à peine; les alcalis fixes et l'ammoniaque la dissolvent facilement. Ses dissolutions sont très-amères et dévient vers la gauche le plan de polarisation de la lumière.

Les cristaux de morphine fondent lorsqu'on les chauffe en dégageant 5,94 pour 100, soit une molécule d'eau de cristallisation; la masse fondue se prend par le refroidissement en une substance radiée. Si on la chauffe plus fortement elle se charbonne, répand une odeur de résine, et peut même brûler avec une flamme vive et rouge. Au contact de l'acide azotique concentré, la morphine prend une belle teinte rouge; ses solutions réduisent l'acide iodique et en précipitent l'iode. Le chlorure d'or prend, en présence de la morphine, une nuance bleue. Le perchlorure de fer se colore également en bleu, mais cette coloration est extrêmement fugace.

L'iode donne avec la morphine un composé qui a reçu le nom d'iodo-morphine, et dont la formule paraît être $4C^{17}H^{19}AzO^{3}I^{6}$.

Chauffée à 200° avec les alcalis caustiques, la morphine dégage de la méthylamine.

Les iodures de méthyle et d'éthyle réagissent à chaud sur la morphine, et la transforment en iodure d'ammoniums quaternaires qui fournissent des hydrates correspondants, lorsqu'on les soumet à l'action de l'oxyde d'argent humide.

$$\underset{\text{Morphine.}}{C^{17}H^{19}AzO^{3}} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^{2}H^{5}I} = \underset{\text{Iodure d'ammonium morphyl-éthylique.}}{C^{17}H^{19}(C^{2}H^{5})AzO^{3}.I}$$

En traitant la morphine par les acides étendus, on obtient des sels fort solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, très-amers et généralement cristallisables.

Ces sels donnent, avec les alcalis caustiques et l'ammoniaque, un précipité de morphine soluble dans un excès de réactif; ils sont également précipités par les réactifs généraux des alcaloïdes (acide tannique, iodure de potassium ioduré, etc.).

Dans l'action des agents oxydants sur la morphine, il paraît se produire une simple oxydation de cet alcaloïde. En effet, M. Schützen-

berger, en traitant une solution de chlorhydrate de morphine par l'azotite d'argent à 60°, a obtenu un dégagement de bioxyde d'azote, et il s'est déposé le chlorhydrate peu soluble d'une nouvelle base, dont la formule est $C^{17}H^{19}AzO^4$, c'est-à-dire qui ne diffère de la morphine que par un atome d'oxygène qu'elle contient en plus, et que pour ce motif M. Schützenberger appelle *oxymorphine*.

En faisant agir l'azotite d'argent sur des solutions concentrées et bouillantes de chlorhydrate de morphine, le même auteur a obtenu une seconde base qui renferme une molécule d'eau de plus que la précédente; sa formule est $C^{17}H^{21}AzO^5$.

Lorsqu'on mélange une goutte d'une solution saline de morphine contenant 1 pour 100 de cette substance avec 10 ou 15 gouttes d'une solution de nitrate d'argent d'une teneur de 1,77 pour 100 de ce sel, on obtient après avoir agité pendant quelques minutes un beau précipité d'argent réduit. Si le nitrate d'argent a été préalablement chauffé dans une capsule de porcelaine, la réduction du métal est presque instantanée, et l'argent vient former sur la capsule une couche adhérente.

Les sels de morphine les plus usités sont le chlorhydrate, le sulfate et l'acétate.

Le chlorhydrate se dissout dans 20 parties d'eau froide, et se présente à l'état solide sous la forme de houppes soyeuses; sa formule est $C^{17}H^{19}AzO^3,HCl + 3aq$.

Le sulfate cristallisé répond à la formule $(C^{17}H^{19}AzO^3)^2H^2SO^4 + 5aq$.

Quant à l'acétate, on n'en connaît pas exactement la formule. C'est un sel instable qui cristallise difficilement et qui, abandonné à lui-même, perd de l'acide acétique.

La morphine est un poison violent, on l'emploie en médecine à la dose de 0,01.

Codéine $C^{18}H^{21}AzO^3 + aq$. — Dans la préparation de la morphine, les cristaux de chlorhydrate que l'on obtient et que l'on décompose ensuite par l'ammoniaque contiennent de petites quantités de codéine. Cet alcali reste dissous lorsqu'on précipite par l'ammoniaque. Après avoir séparé le précipité, on évapore le liquide au bain-marie, de manière à chasser le léger excédant d'ammoniaque, afin que la totalité de la morphine se dépose. On sépare ce nouveau dépôt par la filtration, on concentre la liqueur filtrée et on la précipite par la potasse caustique. Le précipité de codéine est lavé, séché et dissous dans l'éther qui le dépose en cristaux. Toutefois, si l'on

veut avoir la codéine très-pure, il faut, avant de la faire cristalliser, la redissoudre dans l'acide chlorhydrique, décolorer sa solution par le charbon animal et la précipiter de nouveau.

La codéine se présente en gros cristaux octaédriques du quatrième système qui renferment une molécule d'eau de cristallisation. Elle fond à 150°, et se décompose à une température plus élevée.

Cet alcaloïde se dissout mieux dans l'eau que la morphine : 100 p. d'eau en dissolvent 1,26 partie à 15°, et 4 parties à 100°; il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, cette dernière propriété le distingue de la morphine.

La codéine est lévogyre. Ses solutions ramènent au bleu le tournesol rougi par les acides.

Elle n'est pas rougie par l'acide azotique, et ne prend aucune couleur bleue sous l'influence des persels de fer. On l'emploie en médecine comme sédatif nerveux dans les mêmes cas que la morphine; son action paraît moins irritante.

Les sels de codéine sont presque tous cristallisables, mais jusqu'à ce jour peu étudiés.

L'iode donne, avec la codéine, un composé, l'iodo-codéine, qui a pour formule $C^{18}H^{21}AzO^{3},I^{6}$ et qui se décompose déjà à 100°.

Une solution alcoolique concentrée de codéine absorbe le cyanogène en se colorant d'abord en jaune puis en brun. La liqueur laisse déposer peu à peu des cristaux de cyanocodéine $C^{18}H^{21}AzO^{3}.Cy^{2}$.

Narcotine $C^{23}H^{25}AzO^{7}$. La narcotine se trouve dans le tourteau d'opium qui reste sous la presse lorsqu'on a épuisé ce corps à diverses reprises par l'eau. Pour l'en extraire, on traite ce tourteau par de l'acide chlorhydrique étendu qui dissout la narcotine, et l'on presse de nouveau. La solution chlorhydrique est ensuite précipitée par le carbonate de soude, et le précipité desséché est épuisé par de l'alcool bouillant de 80 centièmes. La liqueur alcoolique convenablement évaporée dépose des cristaux de narcotine que l'on purifie par une nouvelle cristallisation, et au besoin même au moyen du noir animal.

La narcotine cristallise en prismes droits à base rhombe, ou en aiguilles groupées en faisceaux, aplaties, incolores, transparentes et brillantes. Elle est insoluble dans l'eau froide, et l'eau bouillante n'en dissout que $\frac{1}{7000}$, elle est peu soluble dans l'éther et dans l'alcool. Ses solutions sont amères et ne bleuissent pas le tournesol rougi.

La narcotine est fortement lévogyre, les acides modifient considérablement ce pouvoir rotatoire et le font passer à droite.

Ni l'ammoniaque, ni la potasse ne dissolvent la narcotine, les persels de fer ne se colorent pas en bleu sous l'influence de cet alcali.

A 170°, la narcotine fond en un liquide qui cristallise par un refroidissement lent et qui, par un refroidissement rapide, se prend en une masse amorphe. Un peu au-dessus de son point de fusion elle se colore; à 220°, elle se boursoufle, dégage de l'ammoniaque et laisse de l'acide humopique; chauffée à 200° en tube clos avec de l'eau, elle se dissout en donnant une liqueur jaune rougeâtre fort amère.

Distillée avec de l'hydrate de potassium, la narcotine fournit un alcaloïde volatil qui, suivant Wertheim, serait de la tritylamine (propylamine), ou peut-être son isomère la triméthylamine.

Sous l'influence des agents d'oxydation, la narcotine donne une masse de produits que le cadre de cet ouvrage ne nous permet pas d'étudier ici.

La narcotine agit moins énergiquement sur l'économie animale que la morphine, elle est cependant assez vénéneuse pour qu'on puisse tuer un chien en lui en administrant un gramme et demi.

La narcotine étant douée de propriétés basiques fort peu énergiques, ne forme en se combinant avec les acides que des sels très-peu stables. Ces sels se décomposent lorsqu'on évapore leurs solutions, et quelquefois même lorsqu'on les étend. Le sous-acétate de plomb en sépare de la narcotine, ce qui distingue ce corps de la plupart des autres alcalis organiques.

Strychnine $C^{21}H^{22}Az^2O^2$. On extrait ce corps de la fève de Saint-Ignace ou de la noix vomique où il se trouve mélangé avec la brucine. La noix vomique est moins riche que la fève de Saint-Ignace, mais elle est aussi beaucoup moins chère, aussi l'emploie-t-on exclusivement à la préparation de cet alcaloïde.

Les noix vomiques réduites en poudre sont épuisées par de l'acide sulfurique très-étendu et bouillant, puis soumises à la presse. Le liquide acide est ensuite saturé par un excès d'hydrate de calcium. Il se forme ainsi un précipité de sulfate calcique, de strychnine et de brucine. Ce précipité recueilli sur un filtre, comprimé et desséché, est traité par l'alcool bouillant qui dissout la strychnine et la brucine. On filtre à chaud. En se refroidissant, l'alcool abandonne la plus grande partie de la strychnine à l'état cristallisé, tandis que la brucine reste en dissolution, et peut être obtenue par l'évaporation du liquide. On purifie ensuite ces deux alcaloïdes par des cristallisations répétées dans l'alcool.

La strychnine cristallise en octaèdres à base rectangle ou en prismes quadrilatères terminés par des pyramides à quatre faces. Elle est incolore, sans odeur, fort amère et d'un arrière-goût désagréable.

Une partie de strychnine exige pour se dissoudre 6667 p. d'eau à la température de 10°, et 2500 p. d'eau bouillante. L'alcool ordinaire la dissout assez bien, l'alcool ordinaire la dissout à peine et l'éther ne la dissout pas du tout; les huiles essentielles la dissolvent facilement.

En solution alcoolique, la strychnine est fortement lévogyre; les acides modifient ce pouvoir rotatoire. Distillée avec de la potasse caustique, la strychnine donne un alcaloïde volatil répondant à la formule C^9H^7Az, et connu sous le nom de quinoléine. Mélangée avec du bioxyde de plomb ou du dichromate de potassium, puis arrosée avec de l'acide sulfurique, elle prend une belle couleur bleue qui passe rapidement, par le violet et le rouge, au jaune pur.

L'acide azotique concentré ne colore pas en rouge la strychnine; tout au plus lui communique-t-il une coloration jaune.

La strychnine est un des poisons les plus énergiques que l'on connaisse : cinq centigrammes de ce corps font périr un homme en un quart d'heure, au milieu de violentes attaques de tétanos. Son action paraît porter sur les racines sensibles des nerfs spinaux. Selon M. Vella, le curare injecté dans le sang est le meilleur antidote de la strychnine; sous son influence, les symptômes de l'empoisonnement cessent d'une manière subite. Cette propriété du curare ne tient point à une combinaison chimique qui s'effectuerait entre lui et la strychnine, mais à son action sur l'économie qui est inverse de celle de la strychnine; on sait, en effet, par les belles expériences de M. Claude Bernard, que le curare agit sur les racines motrices des nerfs spinaux en les paralysant.

La strychnine, sous l'influence du chlore, donne des produits de substitution qui conservent toute l'action toxique de cet alcali. L'iode la convertit en iodo-strychnine $4C^{21}H^{12}Az^2O^2,I^6$.

Soumise à l'influence de l'iodure de méthyle, elle donne un nouvel alcaloïde qui en dérive par la substitution d'un méthyle à un atome d'hydrogène. Ce corps n'est pas vénéneux.

Les sels de strychnine sont fort amers, le carbonate de soude et les alcalis caustiques y font naître des précipités insolubles dans un excès de réactif. L'ammoniaque y détermine la formation d'un précipité qu'un excès de réactif redissout, mais qui se reprécipite en-

suite au bout de quelque temps, et qui, alors, ne se dissout plus, quelle que soit la quantité d'ammoniaque que l'on fasse agir sur lui.

On emploie la strychnine contre les paralysies. Le sulfate de cette base a été essayé sans succès contre le choléra.

Brucine $C^{23}H^{26}Az^2O^4 + 4aq$. Nous avons déjà vu comment on extrait cet alcaloïde des végétaux qui le contiennent, ses propriétés sont les suivantes :

La brucine cristallise en prismes droits à base rhombe. Elle est peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout un peu plus dans ce liquide que la strychnine; elle est très-soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Ses dissolutions sont lévogyres, mais les acides affaiblissent son pouvoir rotatoire.

Les cristaux de brucine contiennent quatre molécules d'eau de cristallisation, qu'ils perdent à l'air en s'effleurissant.

L'acide sulfurique concentré colore la brucine en rose d'abord, en jaune et vert jaunâtre ensuite. L'acide azotique concentré lui communique une belle couleur rouge. Suivant Gerhardt, il se dégage de l'azotite de méthyle dans cette réaction.

Distillée avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, cet alcaloïde donne, entre autres produits, de l'acide formique et un liquide inflammable qui paraît être de l'alcool méthylique.

L'iode donne, avec la brucine, deux composés particuliers : l'un a pour formule $2C^{23}H^{26}Az^2O^4,I^6$, et l'autre $4C^{23}H^{26}Az^2O^4,I^6$.

Le chlore et le brome donnent, avec la brucine, des produits de substitution.

Les sels de brucine ont une saveur amère et cristallisent pour la plupart; l'acide azotique les colore en rouge comme la brucine elle-même.

Ils sont décomposés par les alcalis minéraux qui précipitent de la brucine de leurs dissolutions. L'ammoniaque en précipite aussi de la brucine. Celle-ci se dissout dans un excès de réactif, mais se dépose au bout de quelque temps et refuse alors absolument de se dissoudre dans l'ammoniaque.

La strychnine et la morphine déplacent la brucine de ses sels.

Étendus d'eau et mélangés avec un léger excès d'acide tartrique, ces sels ne se troublent pas par l'addition des bicarbonates alcalins.

Quinine $C^{20}H^{24}Az^2O^2 + naq$. La quinine se trouve dans les diverses espèces de quinquinas où elle est unie à la cinchonine. Le

quinquina calisaya est celui qui en renferme les plus fortes proportions, mais, comme il est aussi le plus cher, on le réserve pour les préparations pharmaceutiques, et on se sert pour préparer le sulfate de quinine d'un quinquina de qualité inférieure qui nous vient d'Australie.

Pour extraire la quinine du quinquina, on réduit ce dernier en poudre, puis on le fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, en ayant soin de soumettre la matière à la presse après chaque ébullition. Lorsqu'il est épuisé, on réunit les liqueurs et on les précipite par le carbonate de soude; la quinine, la cinchonine et beaucoup d'impuretés se séparent des liquides; on recueille ce dépôt sur une toile, on le comprime, on le dessèche et on l'épuise par l'alcool de 85 à 90 centièmes.

L'alcool est ensuite traité par une quantité d'acide sulfurique étendu suffisante pour saturer exactement les alcalis, après quoi l'on enlève l'alcool par la distillation; par le refroidissement le résidu se prend en une masse cristallisée, composée de sulfate de quinine, tandis que le sulfate de cinchonine qui est beaucoup plus soluble, reste dans les eaux mères. On sépare les cristaux de ces eaux mères par la presse, et on les purifie en les faisant encore cristalliser plusieurs fois, et en traitant leurs solutions par le charbon animal.

Les eaux mères renfermant encore de la quinine, on les précipite par le carbonate de soude, on redissout le précipité dans l'acide sulfurique, et on sépare le sulfate de quinine par de nouvelles cristallisations.

Depuis quelques années, on a un peu modifié ce procédé. Au lieu d'épuiser le quinquina par un acide, de précipiter par un carbonate alcalin, et de reprendre le précipité par l'alcool, on obtient directement la première solution alcoolique. A cet effet, on mêle le quinquina en poudre avec de la chaux, et on l'épuise ensuite par de l'alcool. La chaux s'empare de l'acide quinique et du tannin de quinquina (rouge cinchonique) auxquels les alcaloïdes sont combinés, et ceux-ci devenus libres se dissolvent dans l'alcool.

On retire le sulfate de quinine pur de cette solution alcoolique comme dans le procédé précédent.

On peut obtenir la quinine pure en précipitant son sulfate par un alcali minéral.

Ainsi préparée, la quinine se présente sous la forme d'une masse blanche amorphe. Elle est inodore, fort amère, soluble dans environ

350 parties d'eau froide et 400 parties d'eau bouillante, dans 2 parties d'alcool froid, 60 parties d'éther et 6 parties de chloroforme. Les huiles grasses ou essentielles la dissolvent aussi. Sa solution alcoolique est lévogyre, ce pouvoir rotatoire diminue à mesure que la température s'accroît et augmente sous l'influence des acides.

La quinine est un alcaloïde puissant, elle ramène au bleu le papier de tournesol rougi par les acides, donne avec la plupart des acides des sels bien définis et se dissout même dans l'eau à la faveur de l'anhydride carbonique en formant un carbonate soluble.

Lorsqu'on précipite une dissolution étendue de sulfate de quinine par l'ammoniaque en excès, et qu'on abandonne le mélange à lui-même pendant quelque temps, on voit se former de fines aiguilles qui renferment trois molécules d'eau de cristallisation; cet hydrate, pas plus que la quinine pure, ne se dépose en cristaux de sa solution dans l'alcool.

On obtient un autre hydrate qui ne contient qu'une molécule d'eau, en laissant pendant longtemps au contact de l'air de la quinine récemment précipitée, et que l'on a soin de maintenir humide, ce second hydrate peut être recristallisé dans l'alcool.

Les acides dilués dissolvent facilement la quinine. Ces solutions sont fortement dichroïques, c'est-à-dire présentent un teinte bleuâtre lorsqu'on les interpose entre l'œil et la lumière.

L'acide sulfurique concentré et l'acide azotique dissolvent à froid la quinine sans la colorer; à chaud, la solution obtenue au moyen de l'acide sulfurique rougit et finit par noircir.

Lorsqu'à la solution d'un sel de quinine, on ajoute de l'eau chlorée et quelques gouttes d'ammoniaque, il se produit une coloration verte. Cette coloration vire au violet, puis au rouge foncé par une nouvelle addition d'eau chlorée, si l'on a eu soin de ne pas employer un excès d'ammoniaque.

Lorsque, après avoir versé de l'eau chlorée concentrée et exempte d'acide chlorhydrique dans une solution de sulfate de quinine, on y ajoute du ferro-cyanure de potassium en poudre, le liquide ne tarde pas à prendre une teinte rouge foncée; la même teinte prend naissance lorsqu'on substitue, au ferro-cyanure potassique, l'eau de chaux ou de baryte, ou même encore le phosphate ou le borate sodique.

Broyée avec de l'iode, la quinine donne une matière brune, la même probablement qui se précipite lorsqu'on traite un sel de qui-

nine par l'iodure de potassium ioduré. On a attribué à cette substance la formule $2C^{20}H^{24}Az^2O^2,I^2$.

On obtient un sulfate d'iodo-quinine $C^{20}H^{24}Az^2O^2I^2H^2SO^4$, en versant une solution alcoolique d'iode dans une solution acétique concentrée et chaude de sulfate neutre de quinine; au bout de quelques heures, il se dépose de larges plaques bien cristallisées de sulfate d'iodo-quinine. Ce sel a les mêmes propriétés optiques que la tourmaline et pourrait se substituer à ce dernier corps dans la construction des appareils de polarisation.

Lorsqu'on distille la quinine avec de l'hydrate de potasse, il se produit de la quinoléine ou plutôt un mélange de quinoléine, de lépidine, de pyrridine, de piccoline, de lutidine et de collidine.

L'iodure d'éthyle ou de méthyle se combine à la quinine en formant des iodures correspondant à des alcalis qui, à l'état libre, dérivent du type hydrate d'ammonium.

$C^{20}H^{24}Az^2O^2$	+	C^2H^5I	=	$C^{20}H^{24}Az^2O^2.C^2H^5.I$
Quinine.		Iodure d'éthyle.		Iodure d'éthyl-quinyl-ammonium.

Par l'oxyde d'argent humide, on peut transformer ces iodures en hydrates correspondants; ces hydrates ont des propriétés basiques fort prononcées.

La quinine et ses sels sont de puissants fébrifuges.

Dérivant de deux molécules d'ammoniaque, la quinine est diatomique et diacide : elle peut s'unir à une molécule d'un acide monoatomique pour former un sel basique, ou à deux molécules du même acide pour former un sel neutre :

$C^{20}H^{24}Az^2O^2,HCl+3aq$. . . . . chlorhydrate basique.
$C^{20}H^{24}Az^2O^2,2HCl$. . . . . chlorhydrate neutre.

Ses tendances sont cependant plutôt monoacides, les sels basiques sont en effet bien plus stables que les sels diacides.

La quinine forme aussi deux sulfates : un basique, c'est le sulfate du commerce, qui renferme deux molécules de quinine pour une d'acide sulfurique et qui a pour formule $(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^2,H^2SO^4+7aq$., et un neutre qui se produit lorsqu'on ajoute au sulfate précédent une quantité d'acide sulfurique égale à celle qu'il contient déjà. La formule de ce dernier est $C^{20}H^{24}Az^2O^2,H^2SO^4+7aq$. Ce dernier étant beaucoup plus soluble que le sulfate basique, il est toujours bon, dans les préparations pharmaceutiques où entre ce dernier sel, d'ajouter un peu d'acide sulfurique pour le dissoudre.

Plusieurs auteurs appellent neutres les sels que nous appelons basiques, et acides ceux que nous appelons neutres. Mais la quinine étant une diamine, la nomenclature que nous avons adoptée nous paraît préférable.

Le sulfate de quinine étant un médicament précieux, mais en même temps fort cher, a été souvent fraudé. Les matières que l'on y a introduites frauduleusement sont : Le sulfate de chaux cristallisé, l'acide borique, la mannite, le sucre, l'amidon, la salicine, l'acide stéarique et les sulfates de cinchonine et de quinidine. Voici de quelle manière on peut découvrir ces diverses falsifications :

1° En chauffant doucement le sulfate de quinine avec de l'alcool à 21° (2 gr. de ce sel pour 120 gr. d'alcool), il se dissout complétement ; il laisse au contraire un résidu insoluble s'il est mélangé d'amidon, de magnésie, de sels minéraux ou de certaines autres substances étrangères ;

2° On peut encore découvrir les substances minérales qui seraient susceptibles de se dissoudre dans l'alcool en incinérant le sel suspect. Ces substances restent comme résidu, tandis que le sulfate de quinine pur ne doit pas laisser de cendres ;

3° La salicine se reconnaît à la couleur rouge foncée que prend le sel suspect au contact de l'acide sulfurique concentré ;

4° L'acide stéarique reste comme résidu lorsqu'on dissout le sulfate de quinine dans de l'eau acidulée ;

5° Pour découvrir le sucre et la mannite, on dissout le sel dans de l'eau acidulée, et l'on précipite sa solution par un léger excès d'hydrate barytique ; il se forme un dépôt de quinine et de sulfate barytique. On fait passer un courant d'anhydride carbonique à travers la liqueur pour entraîner l'excès de barium à l'état de carbonate insoluble, puis on fait bouillir afin de précipiter la quinine qui a pu se dissoudre à la faveur de l'anhydride carbonique et finalement on filtre. Si le sulfate examiné est pur, la liqueur filtrée ne doit pas laisser de résidu sensible lorsqu'on l'évapore ; elle en laisse un au contraire dans le cas où ce sel contenait du sucre ou de la mannite ;

6° Quant au sulfate de cinchonine, le sulfate de quinine en renferme toujours 2 ou 3 centièmes, provenant non d'une fraude, mais d'une purification incomplète.

Le meilleur moyen pour déterminer les quantités respectives de quinine et de cinchonine contenues dans le sulfate qu'on examine est le suivant :

On ajoute à un ou deux grammes de ce sel quelques grammes d'ammoniaque et de l'éther lavé à l'eau, on agite fortement et on laisse reposer. La couche supérieure éthérée renferme toute la quinine, tandis que la cinchonine reste en suspension à la surface de la couche aqueuse, parce qu'elle est à la fois fort peu soluble dans l'eau et dans l'éther. On sépare l'éther à l'aide d'un entonnoir à robinet; on l'évapore et on pèse le résidu qu'il laisse, on répète ensuite la même opération en ayant soin toutefois de substituer à l'éther le chloroforme qui dissout à la fois la quinine et la cinchonine. Ce dernier liquide évaporé laisse un résidu plus pesant que le premier. La différence entre les poids de ces deux résidus donne le poids de la cinchonine;

7° Pour découvrir enfin le sulfate de quinidine, on profite de la grande différence de solubilité des oxalates de quinine et de quinidine. L'oxalate de quinidine est assez soluble dans l'eau froide pour ne pas se précipiter par double décomposition, lorsqu'on mélange des solutions d'oxalate d'ammoniaque et de sulfate de quinidine. Au contraire, dans les mêmes conditions, la quinine se précipite assez complétement pour que la liqueur n'en renferme plus que des traces. Voici comment on opère :

On dissout 10 grammes de sel suspect dans l'eau, on précipite par un léger excès d'oxalate d'ammoniaque et l'on filtre. Si le sulfate est pur, la liqueur filtrée se trouble à peine par l'addition de l'ammoniaque, si, au contraire, il renferme du sulfate de quinidine, ce dernier se trouve en totalité dans la liqueur filtrée, et celle-ci fournit un précipité abondant lorsqu'on y ajoute de l'ammoniaque.

Cinchonine $C^{20}H^{24}Az^{2}O$. Nous avons vu que les eaux mères de la préparation du sulfate de quinine contiennent du sulfate de cinchonine. On peut en extraire ce dernier alcali à l'état de pureté en les prépitant par le carbonate sodique et épuisant le précipité par l'éther qui dissout la quinine et laisse la cinchonine. On dissout ensuite cette dernière dans l'alcool, on décolore la liqueur par le charbon animal, on la filtre et on l'abandonne à une évaporation lente. La cinchonine se dépose cristallisée en prismes quadrilatères ou en aiguilles déliées, incolores et brillantes, ne renfermant pas d'eau de cristallisation.

La cinchonine est insoluble dans l'eau froide, et exige 2500 parties d'eau bouillante pour se dissoudre; elle se dissout moins facilement dans l'alcool que la quinine, et l'éther la dissout à peine; elle

est un peu soluble dans le chloroforme, les huiles grasses et les huiles essentielles. Sa saveur est amère, mais cette amertume est lente à se développer par suite de la faible solubilité de l'alcali.

Les solutions de cinchonine possèdent une réaction alcaline et sont dextrogyres. Ce pouvoir rotatoire est affaibli par les acides.

La cinchonine fond à 165° en un liquide qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. A une température plus élevée elle se sublime en répendant une odeur aromatique. Dans le gaz hydrogène et dans le gaz ammoniac, on peut sublimer la cinchonine et l'obtenir sous la forme de prismes brillants qui ont plus de deux centimètres de long.

La cinchonine résiste assez bien aux agents d'oxydation, elle se dissout facilement dans les acides en donnant des sels bien définis.

Avec le chlore et le brome, elle donne des alcalis chlorés ou bromés. Ces solutions salines ne se colorent pas en vert comme celles de quinine, lorsqu'on fait agir successivement sur elles l'éther l'eau de chlore et l'ammoniaque.

Elle se comporte comme la quinine avec l'iode et l'iodure de potassium ioduré.

Distillée avec l'hydrate de potassium, elle donne, comme la quinine, un mélange d'alcaloïdes volatils contenant de la quinoléine C^9H^7Az, de la lépidine $C^{10}H^9Az$, de la pyrridine $C^{10}H^5Az$, de la piccoline C^6H^7Az, de la lutidine C^7H^9Az et de la collidine $C^8H^{11}Az$.

La cinchonine est moins efficace comme fébrifuge que la quinine.

Les sels de cinchonine sont généralement plus solubles dans l'eau et l'alcool que ceux de quinine.

Comme la quinine, la cinchonine forme avec chaque acide deux sels : l'un neutre renfermant deux molécules d'un acide monoatomique, ou une molécule d'un acide diatomique pour une molécule de cinchonine ; l'autre basique, qui renferme une seule molécule d'un acide monoatomique pour une de cinchonine, ou une molécule d'un acide diatomique pour deux de cinchonine. Exemple :

Chlorhydrate basique. . . .	$C^{20}H^{24}Az^2O.HCl$
Sel neutre.	$C^{20}H^{24}Az^2O^2.(HCl)^2$
Sulfate basique	$(C^{20}H^{24}Az^2O)^2.H^2SO^4 + 3aq.$
Sulfate neutre.	$C^{20}H^{24}Az^2O.H^2SO^4 + 2aq.$

La cinchonine se comporte comme la quinine avec l'iodure de méthyle, elle forme avec ces corps des iodures d'alcalis qui, à l'état

libre, dérivent du type hydrate d'ammonium, et dont les hydrates s'obtiennent en faisant agir l'oxyde d'argent humide sur ces iodures.

$$\underset{\text{Cinchonine}}{C^{20}H^{24}Az^2O} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} = \underset{\text{Iodure de méthyl-cinchonyl-ammonium.}}{C^{20}H^{24}(CH^3)Az^2.I}$$

Aconitine $C^{30}H^{47}AzO^7$. Cet alcaloïde existe dans les feuilles de l'*aconitum napellus*. Pour l'en extraire, on épuise ces feuilles par l'alcool, et l'on traite le soluté alcoolique par l'hydrate de calcium. L'alcaloïde mis en liberté par cette base reste dissous. On filtre et l'on ajoute de l'acide sulfurique à la liqueur filtrée, il se dépose du sulfate de chaux qu'on sépare par filtration, puis on évapore pour chasser l'alcool, et l'on précipite l'aconitine plus ou moins impure, de la liqueur aqueuse, au moyen d'un carbonate alcalin. Le précipité est redissous dans l'alcool et ce dernier évaporé après avoir été décoloré par le charbon animal. Le résidu redissous dans l'acide sulfurique et précipité de nouveau par un carbonate alcalin, donne un dépôt qui, traité par l'éther, abandonne à ce liquide de l'aconitine pure.

A l'état de pureté, l'aconitine se dépose de sa solution dans l'alcool aqueux sous la forme de grains blancs pulvérulents, et quelquefois aussi à l'état d'une masse compacte transparente et vitreuse. Elle est inodore et très-amère, elle est peu soluble dans l'eau froide, et plus soluble dans l'eau bouillante dont elle exige 50 parties pour se dissoudre, sa solution aqueuse est fortement alcaline. Elle se dissout très-bien dans l'alcool et moins dans l'éther. Elle ne se colore pas par l'action de l'acide azotique, l'acide sulfurique la colore d'abord en jaune, puis en rouge violacé.

L'aconitine fond à 80°, et se prend par le refroidissement en une masse vitreuse, le tout sans perdre d'eau; à 220°, elle se colore en brun et à une température plus élevée elle se décompose.

La teinture d'iode donne avec elle un précipité couleur de kermès.

L'aconitine est un poison violent, dont un milligramme suffit pour tuer un oiseau en quelques minutes, et dont cinq milligrammes le tuent subitement. L'animal meurt au milieu de violents accès tétaniques. Elle dilate aussi la pupille.

Les sels d'aconitine sont difficilement cristallisables, ils se dissolvent facilement dans l'alcool et dans l'eau sans être déliquescents. Les alcalis précipitent de l'aconitine de leur solution aqueuse.

Vératrine $C^{32}H^{52}Az^2O^8$. La vératrine se rencontre dans la

graine de cévadille (*veratrum sabadilla*), dans l'ellébore blanc (*veratrum album*) et probablement dans d'autres veratrum. La vératrine s'extrait des graines de cévadille, mondées de leur enveloppe et pulvérisées, par le même procédé que l'aconitine de l'*aconitum napellus*.

La vératrine se présente ordinairement sous la forme d'une poudre blanche ou blanc verdâtre, cristalline. Elle cristallise en longs prismes à base rhombe par l'évaporation spontanée de sa solution alcoolique. Elle est insoluble dans l'eau et dans les liqueurs alcalines, très-soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther. Ses solutions bleuissent le tournesol.

La vératrine fond par la chaleur et se décompose à une température élevée. L'acide azotique concentré lui communique une belle teinte écarlate qui finit par virer au jaune; l'acide sulfurique la colore d'abord en jaune, puis en bleu cramoisi; l'acide chlorhydrique concentré la dissout en donnant, surtout à chaud, une liqueur d'un violet foncé.

La vératrine se dissout dans les acides étendus. Par l'évaporation de ces solutions, on obtient des sels dont beaucoup sont cristallisables. Les alcalis fixes et l'ammoniaque précipitent la vératrine de ses solutions salines.

La vératrine est un puissant sternutatoire, elle est assez toxique pour que trois milligrammes de ce corps tuent un petit chat en dix minutes; administrée à faible dose, elle provoque des vomissements et des purgations.

Atropine $C^{17}H^{23}AzO^{3}$. L'atropine est contenue dans la belladone (*atropa belladona*), et dans les racines du *datura stramonium*.

Pour l'extraire de la belladonne, on épuise les racines de cette plante par l'alcool, on ajoute de l'hydrate de calcium à cet extrait pour mettre l'alcali en liberté et l'on filtre. La liqueur filtrée est saturée par un léger excès d'acide sulfurique étendu, puis soumise à l'ébullition pour chasser l'alcool qu'elle contient, et enfin précipitée par le carbonate de potasse. Dès qu'elle commence à se troubler, on la filtre, l'atropine y cristallise au bout de quelque temps. On la purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Il faut éviter, dans cette préparation, de trop élever la température, l'atropine étant fort altérable.

L'atropine cristallise en aiguilles soyeuses réunies en aigrettes, elle est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'éther et très-soluble dans l'alcool. Elle est très-alcaline et d'une saveur très-amère, elle

fond à 90°, et se volatilise à 140°, en se décomposant en partie

L'atropine se dissout facilement dans les acides; ses sels son difficilement cristallisables et altérables à l'air.

L'acide chlorique la dissout, mais l'abandonne de nouveau pa l'évaporation spontanée. L'acide azotique l'attaque avec dégagemen de vapeurs rutilantes.

Lorsqu'on fait bouillir quelque temps de l'atropine avec de l'acid chlorhydrique concentré, il se forme une huile qui surnage et qui se concrète par le refroidissement en une masse cristalline; le corps qui se produit ainsi est doué de propriétés acides. L'acide chlorhydrique retient en dissolution un alcaloïde qui répond à la formule $C^8H^{15}AzO$. Cet alcaloïde est cristallisable et fond à 60°. Déjà on avai dédoublé l'atropine en un acide, l'*acide atropique* et en un alcaloïde. *la tropine* en la soumettant à l'action de l'hydrate de baryte. M. Kraut à qui était due cette dernière expérience, vient de démontrer que les produits obtenus par la baryte sont identiques avec ceux obtenus au moyen de l'acide chlorhydrique.

La composition de l'acide atropique paraît aujourd'hui définitivement fixée. Cet acide est un isomère de l'acide cinnamique et répond à la formule $C^9H^8O^2$. Les auteurs qui l'avaient préparé au moyen de l'acide chlorhydrique, l'écrivaient, il est vrai, $C^{24}H^{22}O^5$, mais cela tient à ce qu'on l'obtient difficilement pur par cette méthode.

L'acide atropique est toujours accompagné, d'après les derniers travaux de M. Lossen, d'un autre acide qui renferme une molécule d'eau de plus que lui, l'acide tropique $C^9H^{10}O^3$. La formation de ces produits est exprimée par les équations suivantes :

$$1^\circ \quad \underset{\text{Atropine.}}{C^{17}H^{23}AzO^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide tropique.}}{C^9H^{10}O^3} + \underset{\text{Tropine.}}{C^8H^{15}AzO}$$

$$2^\circ \quad \underset{\text{Acide tropique.}}{C^9H^{10}O^3} - \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide atropique.}}{C^9H^8O^2}$$

Lorsqu'on chauffe un mélange d'atropine et d'iodure d'éthyle, on voit se former un précipité cristallin d'iodure d'éthyl-atropinium $C^{17}H^{23}(C^2H^5)AzO^3I$.

L'atropine agit comme un violent poison sur l'économie animale. Elle dilate fortement la pupille, détermine une constriction dans le palais, une sensation de sécheresse dans la bouche, des vertiges, des maux de tête et même la mort.

Les sels d'atropine ne sont précipités par les alcalis que qua

leurs solutions sont très-concentrées; le tannin ne les précipite qu'en présence de l'acide chlorhydrique.

GROUPE URIQUE.

Le composé fondamental de ce groupe est l'acide urique, $C^5H^4Az^4O^3$. Cet acide existe dans l'urine des animaux carnivores. Les animaux herbivores n'en produisent pas à moins qu'ils ne soient à la diète, auxquels cas ils vivent aux dépens de leur propre substance c'est-à-dire se trouvent dans les conditions des animaux carnivores.

Lorsqu'on soumet l'acide urique à des actions oxydantes, il se dédouble en urée et en alloxane.

$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + \underset{\text{Eau.}}{\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O}$$

Traite-t-on l'alloxane par les bases, elle s'y combine; mais lorsqu'on cherche à séparer l'alloxane de ces combinaisons, on obtient de l'acide alloxanique $C^5H^4Az^2O^5$

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide alloxanique.}}{C^4H^4Az^2O^5}$$

Lorsqu'on fait bouillir les alloxanates, ceux-ci se transforment en mésoxalates et en urée.

$$\underset{\text{Alloxanate de baryte.}}{C^4H^2Ba''Az^2O^5} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Mésoxalate de baryte.}}{C^3Ba''O^5} + \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O}$$

Soumise à l'influence des agents réducteurs, l'alloxane fixe une molécule d'hydrogène et se convertit en acide dialurique.

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Acide dialurique.}}{C^4H^4Az^2O^4}$$

Si l'action réductrice est moins prolongée, on obtient une combinaison d'acide dialurique et d'alloxane, c'est-à-dire un corps qui résulte de la condensation de deux molécules d'alloxane en une seule avec fixation de H^2; ce corps a reçu le nom d'alloxantine.

$$\underset{\text{Alloxane.}}{2C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Alloxantine.}}{C^8H^6Az^4O^8}$$

En mélangeant neuf parties d'acide dialurique avec cinq parties de glycérine desséchée à 160°, et soumettant le mélange pendant quelque temps à une température de 140° ou 150°, on obtient une

masse solide. Cette masse débarrassée par l'eau de la glycérine qu'elle renferme est le sel ammoniacal d'un nouvel acide, l'acide hydurilique. Ce sel dissous dans l'ammoniaque bouillante et précipité à chaud par le sulfate de cuivre, donne un dépôt d'hydurilate cuivrique, d'où l'on peut extraire l'acide hydurilique à l'aide de l'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Acide dialurique.}}{5C^4H^4Az^2O^4} = \underset{\text{Hydurilate d'ammonium.}}{2C^8H^5(AzH^4)Az^4O^6} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{3CO^2} + \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2}$$

Chauffé avec l'acide azotique, l'acide hydurilique fournit les dérivés suivants :

L'acide violurique (nitroso-barbiturique). . . $C^4H^3(AzO)Az^2O^3$
L'acide diliturique (nitro-barbiturique). . . . $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^3$
La violantine (combinaison des deux précédents). $C^8H^6(AzO,AzO^2)Az^4O^6$

$$\underset{\text{Acide hydurilique.}}{C^8H^6Az^4O^6} + \underset{\text{Acide azotique.}}{AzHO^3} = \underset{\text{Acide violurique.}}{C^4H^3(AzO)Az^2O^3}$$
$$+ \underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Acide hydurilique.}}{C^8H^6Az^4O^6} + \underset{\text{Acide azotique.}}{2AzHO^3} = \underset{\text{Acide diliturique.}}{C^4H^3(AzO^2)Az^2O^3} + \underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4}$$
$$+ \underset{\text{Acide azoteux.}}{AzHO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Les acides violurique ou diliturique traités par le brome, perdent le groupe nitrogéné qu'ils renferment, en même temps qu'un atome d'hydrogène, et prennent en échange une molécule de brome : il se forme ainsi de l'acide bibromo-barbiturique.

$$\underset{\text{Acide violurique.}}{C^4H^3(AzO)Az^2O^3} + \underset{\text{Brome}}{2\begin{pmatrix}Br\\Br\end{pmatrix}} = \underset{\text{Bromure nitreux.}}{AzOBr} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr}$$
$$+ \underset{\text{Acide bibromo-barbiturique.}}{C^4H^2Br^2Az^2O^3}$$

L'acide bibromo-barbiturique, sous l'action des agents réducteurs, peut fournir de l'acide monobromo-barbiturique, $C^4H^3BrAz^2O^3$ et de l'acide barbiturique $C^4H^4Az^2O^3$; lorsque l'eau intervient dans la réaction, il peut se transformer en acides hydurilique et dialurique.

L'acide dialurique $C^4H^4Az^2O^4$ n'est autre que l'acide oxybarbiturique.

$$\underset{\text{Acide barbiturique.}}{C^4H^4Az^2O^3} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Acide dialurique.}}{C^4H^4Az^2O^4}$$

Lorsqu'on chauffe l'acide barbiturique pendant quelque temps, il se convertit en acide dibarbiturique en éliminant une molécule d'eau.

$$\underset{\text{Acide barbiturique.}}{2C^4H^4Az^2O^3} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide dibarbiturique.}}{C^8H^6Az^4O^5}$$

Ainsi en partant de l'alloxane, premier produit d'oxydation de l'acide urique, on obtient la série des composés suivants :

Alloxane. . . . . $C^4H^2Az^2O^4$.
Acide alloxanique . . . . . $C^4H^4Az^2O^5$ = une molécule d'alloxane, plus une molécule d'eau.

Acide mésoxalique. . . . . $C^3H^2O^3$.
Acide dialurique. . . . . $C^4H^4Az^2O^4$ = une molécule d'alloxane, plus une molécule d'hydrogène.

Alloxantine $C^8H^6Az^4O^8$ = deux molécules d'alloxane, plus une molécule d'hydrogène (une molécule d'alloxane, plus une molécule d'acide dialurique).

Acide hydurilique $C^8H^6Az^4O^6$ = deux molécules d'acide dialurique, moins un atome d'oxygène et moins une molécule d'eau.

Acide barbiturique $C^4H^4Az^2O^3$ = l'acide dialurique moins un atome d'oxygène.

Enfin les dérivés bromés, nitrés, nitreux et nitroso-nitrés de l'acide barbiturique :

L'acide bromo-barbiturique. . . . . $C^4H^3BrAz^2O^3$.
L'acide bibromo-barbiturique. . . . . $C^4H^2Br^2Az^2O^3$.
L'acide nitroso-barbiturique (violurique). $C^4H^3(AzO)Az^2O^3$.
L'acide nitro-barbiturique (diliturique). $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^3$.
La violantine. . . . . $C^8H^6(AzO,AzO^2)Az^4O^6$.

A côté de ce premier groupe s'en place un second. Vient-on à oxyder l'alloxane au moyen de l'acide azotique, du carbone et de l'oxygène s'éliminent, et il se produit de l'acide parabanique $C^3H^2Az^2O^3$.

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide parabanique.}}{C^3H^2Az^2O^3}$$

Traite-t-on l'acide parabanique par l'ammoniaque, il se forme le sel ammoniacal d'un nouvel acide, l'acide oxalurique, qui est à l'acide parabanique ce que l'acide alloxanique est à l'alloxane, c'est-à-dire qui diffère de l'acide parabanique par une molécule d'eau qu'il contient en plus.

$$\underset{\text{Acide parabanique.}}{C^3H^2Az^2O^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide oxalurique.}}{C^3H^4Az^2O^4}$$

La dissolution aqueuse de l'acide oxalurique se décompose par la chaleur en acide oxalique et urée.

$$\underset{\text{Acide oxalurique.}}{C^3H^4Az^2O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O}$$

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, l'acide parabanique se double en s'hydrogénant à la manière de l'alloxane. Il se produit ainsi de l'oxalantine.

$$\underset{\text{Acide parabanique.}}{2C^3H^2Az^2O^3} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Oxalantine.}}{C^6H^6Az^4O^6}$$

L'oxalantine paraît être identique avec l'acide leucoturique qui se produit lorsqu'on décompose l'acide alloxanique par la chaleur. Dans cette dernière réaction, il se produit, en outre, de l'acide allanturique $C^5H^4Az^2O^5$, qui diffère de l'acide parabanique par H^2 qu'il possède en plus, exactement comme l'acide dialurique diffère par H^2 de l'alloxane.

$$\underset{\text{Acide parabanique.}}{C^3H^2Az^2O^3} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide allanturique.}}{C^5H^4Az^2O^5}$$

Enfin la même réaction donne naissance à l'hydantoïne $C^5H^4Az^2O^2$ qui représente de l'acide allanturique moins un atome d'oxygène, et qui est, par conséquent, à l'acide allanturique ce que l'acide barbiturique est à l'acide dialurique.

$$\underset{\text{Acide allanturique.}}{C^5H^4Az^2O^5} - \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Hydantoïne.}}{C^5H^4Az^2O^2}$$

On conçoit fort bien la formation de ces divers produits dans la décomposition de l'acide alloxanique; on a d'abord :

$$\underset{\text{Acide alloxanique.}}{C^4H^4Az^2O^5} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} + \underset{\text{Acide parabanique.}}{C^3H^2Az^2O^3}$$

Il est naturel que l'hydrogène qui devient libre réagisse sur l'acide parabanique et donne l'acide leucoturique, l'acide allanturique et l'hydantoïne.

L'hydantoïne chauffée légèrement avec de l'eau de baryte fixe H^2O, et se transforme en acide hydantoïque $C^3H^6Az^2O^3$. Ce corps n'a pas d'analogue dans la série de l'alloxane. S'il en avait un, ce serait un acide dérivé de l'acide barbiturique par fixation de H^2O, et ayant pour formule $C^4H^6Az^2O^4$.

Lorsqu'on fait bouillir l'alloxantine avec de l'acide chlorhydrique, on donne naissance à un nouveau corps, l'acide alliturique $C^6H^6Az^4O^4$. Ce corps est à l'acide allanturique et à l'hydantoïne, ce que l'acide hydulirique est à l'acide barbiturique et à l'acide dialurique. De même en effet que l'acide hydurilique représente une double molécule d'acide dialurique, moins un atome d'oxygène, moins une molécule d'eau, de même l'acide alliturique représente une double molécule d'acide allanturique, moins un atome d'oxygène, moins une molécule d'eau.

$2C^4H^4Az^2O^4$	—	H^2O	—	O	=	$C^8H^6Az^4O^6$
Acide dialurique.		Eau.		Oxygène.		Acide hydurilique.
$2C^3H^4Az^2O^3$	—	H^2O	—	O	=	$C^6H^6Az^4O^4$
Acide allanturique.		Eau.		Oxygène.		Acide alliturique.

Et de même qu'on peut considérer l'acide hydurilique comme le résultat de la combinaison d'une molécule d'acide dialurique avec une molécule d'acide barbiturique unies avec l'élimination de H^2O, de même on peut considérer l'acide alliturique comme résultant de la combinaison d'une molécule d'acide allanturique avec une molécule d'hydantoïne, le tout avec élimination de H^2O.

$C^4H^4Az^2O^4$	+	$C^4H^4Az^2O^3$	=	H^2O	+	$C^8H^6Az^4O^6$
Acide dialurique.		Acide barbiturique.		Eau.		Acide hydurilique.
$C^3H^4Az^2O^3$	+	$C^3H^4Az^2O^2$	=	H^2O	+	$C^6H^6Az^4O^4$
Acide allanturique.		Hydantoïne.		Eau.		Acide alliturique.

On n'a pas préparé jusqu'ici les dérivés nitreux et nitrés de l'hydantoïne correspondants à l'acide violurique, à l'acide diliturique et à la violantine ; on n'a pas préparé non plus l'hydantoïne monobromée et bibromée correspondantes aux acides monobromo et bibromo-barbiturique.

En somme, il existe 7 dérivés de l'acide parabanique qui sont à cet acide ce que les dérivés de l'alloxane sont à l'alloxane :

Acide parabanique $C^3H^2Az^2O^3$.

Acide oxalurique $C^3H^4Az^2O^4$ = acide parabanique, plus une molécule d'eau.

Acide oxalique $C^2H^2O^4$.

Oxalantine ou acide leucoturique $C^6H^6Az^4O^6$ = deux molécules d'acide parabanique, plus H^2.

Acide allanturique $C^3H^4Az^2O^3$ = une molécule d'acide parabanique, plus H^2.

Acide alliturique $C^6H^6Az^4O^4$ = deux molécules d'acide allanturique, moins H^2O, moins O.

Hydantoïne $C^3H^4Az^2O^2$ = acide allanturique, moins un atome d'oxygène.

Acide hydantoïque $C^3H^6Az^2O^3$ = une molécule d'hydantoïne, plus H^2O.

Pour montrer le parallélisme qui existe entre ces diverses séries, nous les écrirons en regard :

$C^4H^2Az^2O^4$ Alloxane.	—	CO	=	$C^3H^2Az^2O^3$ Acide parabanique.
$C^4H^4Az^2O^5$ Acide alloxanique.	—	CO	=	$C^3H^4Az^2O^4$ Acide oxalurique.
$C^3H^2O^5$ Acide mésoxalique.	—	CO	=	$C^2H^2O^4$ Acide oxalique.
$C^8H^6Az^4O^8$ Alloxantine.	—	$2CO$	=	$C^6H^6Az^4O^6$ Acide leucoturique (oxalantine).
$C^4H^4Az^2O^4$ Acide dialur.que.	—	CO	=	$C^3H^4Az^2O^3$ Acide allanturique.
$C^8H^6Az^4O^6$ Acide hydurilique.	—	$2CO$	=	$C^6H^6Az^4O^4$ Acide alliturique.
$C^4H^4Az^2O^3$ Acide barbiturique.	—	CO	=	$C^3H^4Az^2O^2$ Hydantoïne.
$C^4H^3BrAz^2O^3$ Acide bromo-barbiturique.	. . . . .			

$C^4H^2Br^2Az^2O^3$ . . . . . .
Acide bibromo-barbiturique.

$C^4H^3(AzO)Az^2O^3$ . . . . . .
Acide violurique.

$C^4H^3(AzO^2)Az^2O^3$ . . . . . .
Acide diliturique.

$C^8H^6(AzO,AzO^2)Az^4O^6$ . . . . . .
Violantine.

. . . . . $C^3H^6Az^2O^3$
Acide hydantoïque.

Au groupe parabanique se rattachent encore :

1° L'allantoïne qui se produit lorsqu'on chauffe l'acide urique avec de l'eau et du peroxyde de plomb ;

$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Anhydride plombique.}}{PbO^2} = \underset{\text{Carbonate de plomb.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Pb''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6Az^4O^3}$$

et qui se rencontre toute formée dans le liquide amniotique de la vache. Traitée par l'acide iodhydrique, l'allantoïne se dédouble en hydantoïne et urée, de l'iode se dépose.

$$\underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6Az^4O^3} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Iode.}}{\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O} + \underset{\text{Hydantoïne.}}{C^3H^4Az^2O^2}$$

2° La tribromacétyl-urée $C^3H^3Br^3Az^2O^2$ que l'on obtient en faisant agir le chlore ou le brome sur l'acide bibromo-barbiturique en présence de l'eau.

$$\underset{\text{Acide bibromo-barbiturique.}}{C^4H^2Br^2Az^2O^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Brome.}}{Br^2} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr}$$
$$+ \underset{\text{Urée tribromacétylique.}}{C^3H^3Br^3Az^2O^2}$$

3° L'isobiuret $C^2H^5Az^3O^2$ qui provient de la réaction de l'ammoniaque sur la tribromacétyl-urée.

$$\underset{\text{Urée tribromacétylique.}}{C^3H^3Br^3Az^2O^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Isobiuret.}}{C^2H^5Az^3O^2} + \underset{\text{Bromoforme.}}{CHBr^3}$$

4° La bromacétyl-urée qui peut être obtenue en faisant agir le bromure d'acétyle bromé sur l'urée.

$$\underset{\text{Bromure d'acétyle bromé.}}{C^2H^2BrO.Br} + \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O} = \underset{\text{Bromacétyl-urée.}}{C^3H^5BrAz^2O^2} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr}$$

A l'aide de la bromacétyl-urée, on peut préparer synthétiquement l'hydantoïne. Il suffit pour cela de chauffer le premier de ces corps avec une solution alcoolique d'ammoniaque. Une molécule d'acide bromhydrique se sépare, et la bromacétyl-urée se transforme en glycolyl-urée ou hydantoïne.

$$\underset{\text{Bromacétyl-urée.}}{C^3H^5BrAz^2O^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Bromure ammonique.}}{AzH^4Br} + \underset{\text{Hydantoïne.}}{C^3H^4Az^2O^2}$$

A l'alloxane, à l'alloxantine, à l'acide dialurique et à l'acide oxalurique correspondent des amides que nous allons examiner.

Traite-t-on l'alloxane à chaud par l'ammoniaque, on obtient un corps qui a reçu le nom d'acide mycomélique, et qui n'est que de l'alloxanamide. Ce corps a pour formule $C^4H^4Az^4O^2$.

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Alloxanamide.}}{C^4H^4Az^4O^2}$$

Lorsqu'on verse une solution de chlorure ammonique dans une solution d'alloxantine, il se produit de la dialuramide (uramile) $C^4H^5Az^3O^3$, de l'alloxane et de l'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Alloxantine.}}{C^8H^6Az^4O^8} + \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{AzH^4Cl} = \underset{\text{Dialuramide (uramile).}}{C^4H^5Az^3O^3} + \underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4}$$

$$+ \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

En faisant agir l'oxyde d'argent ou l'oxyde de mercure sur la dialuramide, de manière à oxyder ce corps avec ménagement, on obtient du purpurate d'ammoniaque, appelé aussi murexide. Ce corps n'est autre que le sel d'ammoniaque de l'alloxantinamide (acide purpurique), encore inconnu à l'état de liberté.

$$\underset{\text{Dialuramide.}}{2C^4H^5Az^3O^3} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Purpurate d'ammonium.}}{C^8H^4(AzH^4)Az^5O^6} + \underset{\text{Eau.}}{\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

MM. Rosing et Schischkoff ont obtenu un corps qu'ils ont nommé oxalane, en traitant l'alloxane par l'ammoniaque en présence de l'acide cyanhydrique : l'oxalane répond à la formule $C^5H^3Az^3O^2$ et prend naissance suivant l'équation :

$$\underset{\text{Alloxane.}}{2C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Oxalane.}}{C^3H^5Az^3O^3} + \underset{\text{Acide dialurique.}}{C^4H^4Az^2O^4} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2}$$

M. Strecker a démontré que ce corps doit être envisagé comme l'oxaluramide; en effet, en substituant l'éthylamine, l'aniline ou la toluidine à l'ammoniaque, dans cette opération, il a réussi à préparer des composés qui représentent de l'oxalane, dont un atome d'hydrogène est remplacé par de l'éthyle, du phényle ou du benzyle. Or, le produit qui renferme du phényle est identique avec la phényl-oxaluramide (oxaluranilide), que Laurent et Gerhardt ont obtenue par l'action directe de l'alinine sur l'acide parabanique.

$$\underset{\text{Acide parabanique.}}{C^3H^2Az^2O^3} + \underset{\text{Aniline.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H^2\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{Phényl-oxaluramide.}}{C^3H^4(C^6H^5)Az^3O^3}$$

Aux composés précédents, il faut joindre l'acide thionurique $C^4H^5Az^3O^4,SO^2$. On prépare ce corps, qui renferme les éléments de l'alloxane, de l'ammoniaque et de l'anhydride sulfureux, en faisant passer un courant d'anhydride sulfureux à travers une dissolution bouillante d'alloxane dans l'ammoniaque.

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} + \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{SO^2} = \underbrace{C^4H^5Az^3SO^6 = C^4H^5Az^3O^4,SO^2}_{\text{Acide thionurique.}}$$

Sous l'influence de l'ébullition, la solution de l'acide thionurique se trouble: de l'acide sulfurique devient libre, et il se dépose de la dialuramide.

$$\underset{\text{Acide thionurique.}}{C^4H^5Az^3O^4,SO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Dialuramide.}}{C^4H^5Az^3O^3}$$

Pour se rendre compte de la manière dont tous ces dérivés ammoniacaux prennent naissance, on doit se rappeler que l'alloxane fixe de l'hydrogène, sous l'influence des corps réducteurs, pour se transformer en acide dialurique; que ce dernier perd de l'hydrogène lorsqu'on le soumet à des actions oxydantes et régénère l'alloxane, qu'enfin l'alloxantine est une combinaison d'alloxane et d'acide dialurique.

Si l'on traite l'alloxane par l'ammoniaque, ces deux corps s'unis-

oxalyle $(C^2O^2)''$, et l'acide hydantoïque un acide uramique où fonctionne le radical glycolyle $(C^2H^2O)''$.

Quant à l'oxaluramide et au biuret, ce sont des uramides.

Voici réunies en un tableau les formules rationnelles de tous les composés du groupe parabanique.

URÉIDES.

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\ C^2H^3O\\ H^3\end{matrix}\right\}Az^2 \qquad \left.\begin{matrix}(CO)''\\ (C^2H^2O)''\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 \qquad \left.\begin{matrix}(CO)''\\ (C^2O^2)''\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Acétyl-urée (et ses dérivés bromés). — Hydantoïne. — Acide parabanique.

BIURÉIDES.

$$\left.\begin{matrix}(CO)''^2\\ (C^2HO)'''\\ H^5\end{matrix}\right\}Az^4 \qquad \left.\begin{matrix}(CO)''^2\\ (C^2HO)'''\\ (C^2H^2O)''\\ H^5\end{matrix}\right\}Az^4 \qquad \left.\begin{matrix}(CO)''^2\\ (C^2HO)'''\\ (C^2O^2)''\\ H^5\end{matrix}\right\}Az^4+aq.$$

Allantoïne (biuréide glyoxylique). — Acide alliturique (biuréide glyoxyl-glycolique). — Acide leucoturique (biuréide glyoxyl-oxalique).

ACIDES URAMIQUES.

$$\left.\begin{matrix}CO)''\\ H^5\end{matrix}\right\}Az^2 \quad \left.\begin{matrix}(C^2H^2O)''\\ H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}(CO)''\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 \quad \left.\begin{matrix}(C^2HO)'''\\ H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}(CO)''\\ H^5\end{matrix}\right\}Az^2 \quad \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\ H\end{matrix}\right\}O$$

Acide hydantoïque. — Acide allanturique. — Acide oxalurique.

URAMIDES.

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\ H^5\end{matrix}\right\}Az^2 \quad \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}(CO)''\\ H^5\end{matrix}\right\}Az^2 \quad \left.\begin{matrix}(CO)''\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$$

Oxaluramide. — Isobiuret.

La constitution des corps du groupe de l'alloxane peut être exprimée par des formules semblables. Seulement au lieu des radicaux

de l'acide acétique, de l'acide glycolique, de l'acide oxalique et de l'acide glyoxylique, ces composés renferment les radicaux de l'acide malonique $(C^3H^2O^2)''$, de l'acide tartronique ou oxymalonique $(C^3H^2O^3)''=(C^3H[OH]O^2)''$ et de l'acide mésoxalique $(C^3O^3)''$ dérivé du malonyle par la substitution de O à H^2.

$(C^3H^2O^2)''$	$(C^3O^3)''$
Malonyle.	Mésoxalyle.

Entre l'acétyle et le glycolyle, il y a le même rapport qu'entre le malonyle et le tartronyle triatomique $(C^3HO^2)'''$.

$(C^2H^3O)'$	$(C^2H^2O)''$
Acétyle.	Glycolyle.
$(C^3H^2O^2)''$	$(C^3HO^2)'''$
Malonyle.	Tartronyle.

Il y a aussi le même rapport entre le malonyle et le mésoxalyle qu'entre le glycolyle et l'oxalyle.

$(C^2H^2O)''$	$(C^2O^2)''$
Glycolyle.	Oxalyle.
$(C^3H^2O^2)''$	$(C^3O^3)''$
Malonyle.	Mésoxalyle.

Il en résulte que les composés du groupe de l'alloxane présentent entre eux les mêmes rapports que ceux du groupe de l'acide parabanique.

Nous réunissons en un tableau les formules rationnelles des principaux composés du groupe de l'alloxane, comme nous avons réuni celles des corps du groupe parabanique.

URÉIDES.

$\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C^3H^2O^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$	$\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C^3H[OH]O^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$	$\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C^3O^3)''\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$
Acide barbiturique (malonyl-urée).	Acide dialurique (oxymalonyl-urée).	Alloxane (mésoxalyl-urée).

BIURÉIDES.

$\left.\begin{matrix}(CO)''^2\\(C^3H^2O^2)''\\(C^3HO^2)'''\\H^3\end{matrix}\right\}Az^4$	$\left.\begin{matrix}(CO)''^2\\(C^3HO^2)'''\\H^3\end{matrix}\right\}Az^4$	$\left.\begin{matrix}(CO)''^2\\(C^3HO^2)'''\\(C^3O^3)''\\H^3\end{matrix}\right\}Az^4+aq.$
Acide hydurilique (biuréide malonyl-tartronylique).	Acide pseudo-urique (biuréide tartronylique).	Alloxantine (biuréide tartronyl-mésoxalique).

ACIDES URAMIQUES.

$$\left.\begin{matrix}(CO)'' \\ H^3\end{matrix}\right\}Az^2$$
$$\left.\begin{matrix}(C^3O^3)'' \\ H\end{matrix}\right\}O$$

Acide alloxanique.

$$\left.\begin{matrix}(CO)'' \\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$
$$\left.\begin{matrix}(C^3HO^2)''' \\ H^2\end{matrix}\right\}Az$$

Uramile.

Pour compléter l'étude du groupe urique, il ne nous reste qu'à indiquer comment on se procure le corps qui sert à préparer tous ces composés, l'acide urique.

L'acide urique se retire d'ordinaire des excréments de serpents boas. A cet effet, on fait dissoudre ces excréments, préalablement pulvérisés, dans la potasse diluée, et l'on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. On filtre ensuite la liqueur et l'on y dirige un courant d'anhydride carbonique qui détermine la formation d'un précipité blanc d'urate acide de potasse presque insoluble. On recueille ce précipité sur un filtre et on le lave jusqu'à ce que les eaux de lavage précipitent le liquide filtré d'abord. L'urate acide ainsi obtenu est redissous dans la potasse et la liqueur versée dans de l'acide chlorhydrique bouillant employé en excès. Il se précipite de l'acide urique parfaitement blanc qu'il suffit de recueillir sur un filtre et de bien laver.

L'acide urique est un acide bibasique; l'eau le dissout à peine; l'acide sulfurique concentré le dissout, mais l'eau le précipite de cette solution.

Lorsqu'on traite l'acide urique par l'acide azotique, qu'on évapore au bain-marie, et qu'on ajoute de l'ammoniaque sur le résidu, il se forme de la murexide ou purpurate diammonique (sel ammoniacal de l'alloxantinamide) d'une belle couleur pourpre. Cette réaction est caractéristique pour l'acide urique.

Dosage de l'acide urique dans l'urine. — On verse dans un poids connu d'urine quelques gouttes d'acide chlorhydrique, si l'urine ne contient pas d'albumine; d'acide acétique ou d'acide phosphorique, si elle en contient. On recueille après 24 heures le précipité sur un

filtre taré d'avance; on lave un peu, on dessèche et l'on pèse. Suivant M. Heintz, l'insolubilité imparfaite de l'acide urique occasionne une perte de 0,09 pour 1000 de l'urine employée. Cette perte ne s'accroît pas par la présence de l'albumine ou d'autres principes du sang, et, dans tous les cas, elle se compense par la précipitation simultanée d'une certaine quantité de matière colorante. Toutefois, la présence des principes de la bile peut augmenter cette perte et la porter à 0,25 pour 1000.

GUANINE, XANTHINE, HYPOXANTHINE... etc.

GUANINE, XANTHINE, HYPOXANTHINE.

A côté de l'acide urique se placent trois corps qui s'y rattachent, soit par leur composition, soit par leurs réactions. Ces corps sont la xanthine $C^5H^4Az^4O^2$, l'hypoxanthine $C^5H^4Az^4O$, et la guanine $C^5H^5Az^5O$.

Ces trois corps existent dans l'organisme et peuvent en être extraits par le procédé suivant, qui est dû à M. Schérer.

Pour préparer la xanthine et l'hypoxanthine, on prend une quarantaine de kilogrammes de chair de cheval débarrassée de graisse, et après l'avoir hachée on la laisse macérer 24 heures avec de l'eau froide; puis on l'exprime, on la fait bouillir un moment avec une nouvelle quantité d'eau et on l'exprime une seconde fois. La liqueur faite à froid doit être coagulée par la chaleur et réunie à celle qui est faite à chaud. On verse ensuite de l'eau de baryte dans le liquide jusqu'à cessation de précipité; on porte le tout à l'ébullition; on filtre et l'on évapore à une douce chaleur.

Quand les liqueurs sont arrivées à un degré de concentration convenable, on les abandonne pendant quelques jours dans un lieu frais, on sépare ensuite les cristaux de créatine qui se déposent et l'on concentre les eaux mères. Par un repos de quelques jours elles laissent déposer de nouveaux cristaux de créatine ainsi qu'une poussière blanche composée de xanthine et d'hypoxanthine. Cette poussière peut être facilement séparée par lévigation des cristaux de créatine, qui sont beaucoup plus lourds.

La poussière blanche séparée des cristaux de créatine doit être dissoute dans l'eau, sa solution réunie aux eaux mères de la créatine

et la liqueur totale additionnée d'acétate de cuivre, puis réduite à un faible volume par l'ébullition. Il se forme un abondant précipité, que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage passent incolores. Puis on dissout ce précipité dans de l'acide chlorhydrique étendu, on fait passer dans le liquide un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter le cuivre, on le porte à l'ébullition et on le filtre bouillant.

Concentrée, la liqueur dépose des croûtes cristallines que l'on sépare au fur et à mesure. Quand la concentration est assez avancée, la liqueur se prend, par le refroidissement, en une bouillie épaisse remplie d'aiguilles.

Ces aiguilles, purifiées par plusieurs cristallisations dans l'acide chlorhydrique et décolorées par le noir animal, constituent du chlorhydrate d'hypoxanthine ; décomposées par l'ammoniaque, elles donnent de l'hypoxanthine $C^5H^4Az^4O$.

Quant aux croûtes cristallines, on les purifie de la même manière ; elles constituent du chlorhydrate de xanthine, lequel par l'ammoniaque donne de la xanthine $C^5H^4Az^4O^2$.

Pour obtenir la guanine, on soumet le pancréas au traitement qui vient d'être décrit ; il se dépose également des croûtes cristallines de chlorhydrate de xanthine, ainsi que des cristaux prismatiques, mais ces derniers, au lieu d'être constitués par le chlorhydrate d'hypoxanthine, le sont par du chlorhydrate de guanine dont on sépare par l'ammoniaque la guanine pure $C^5H^5Az^5O$.

On peut aussi extraire la guanine du guano. A cet effet, on fait bouillir cette substance avec de la chaux et de l'eau jusqu'à ce que le liquide ne présente plus qu'une légère teinte verdâtre, on filtre et l'on ajoute à la liqueur une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour la neutraliser ; il se forme un précipité qui est formé de guanine et d'acide urique à peu près par parties égales. Ce précipité, traité par l'acide chlorhydrique bouillant, lui abandonne la guanine, que l'on sépare de son chlorhydrate au moyen de l'ammoniaque.

L'hypoxanthine est extrêmement peu soluble dans l'eau froide elle se dissout mieux dans l'eau bouillante. Elle constitue une poudre d'un très-beau blanc.

La solution d'hypoxanthine donne un précipité vert floconneux, lorsqu'on la chauffe avec de l'acétate de cuivre. Elle est également précipitée par le nitrate d'argent. Le précipité est soluble dans l'acide

azotique bouillant d'où il se dépose, par le refroidissement, en cristaux microscopiques.

L'hypoxanthine se dissout dans les acides minéraux et dans l'ammoniaque. Lorsqu'on la traite par l'acide azotique, qu'on évapore et qu'on verse l'ammoniaque sur le résidu, celui-ci reste blanc ou à peine jaunâtre; le produit de l'action de l'acide azotique sur l'hypoxanthine fournit de la xanthine sous l'influence des agents réducteurs. L'acide azotique agit donc en même temps sur l'hypoxanthine comme agent oxydant et comme agent de substitution.

La xanthine est aussi fort peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout avec facilité dans les alcalis caustiques et l'ammoniaque. Cette solution ammoniacale est précipitée à chaud par l'acétate de cuivre.

L'anhydride carbonique sépare la xanthine de sa solution dans la potasse; évaporée avec de l'acide azotique, elle laisse un produit nitré d'une couleur jaune, qui se colore en violet par le contact de la soude. Ce produit nitré régénère la xanthine, lorsqu'on le soumet à des actions réductrices.

La xanthine est une base assez faible.

La guanine forme une poudre jaune insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle se combine aux acides énergiques pour former des sels, mais ceux-ci sont peu stables L'eau les décompose, et lorsque l'acide est volatil, la chaleur suffit pour détruire la combinaison; les alcalis dissolvent la guanine mieux encore que les acides.

La guanine est à la xanthine ce que les acides amidés sont aux acides dont ils dérivent. Les équations suivantes montrent ces relations :

$$\underset{\text{Xanthine.}}{C^5H^4Az^4O^2} - HO + AzH^3 = \underset{\text{Guanine.}}{C^5H^5Az^5O}$$

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^6O^3} - HO + AzH^3 = \underset{\text{Acide lactamidique. (alanine).}}{C^3H^7AzO^2}$$

Traitée par l'acide azoteux, elle se transforme en xanthine, seulement, comme on est obligé, pour faire agir l'acide azoteux sur la guanine, de dissoudre celle-ci dans l'acide azotique, on obtient, au lieu de xanthine, un dérivé nitré qui donne de la xanthine, sous l'influence des agents de réduction. En ne tenant pas compte du produit nitré intermédiaire, la transformation de la guanine en xanthine est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Guanine.}}{C^5H^5Az^5O} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Xanthine.}}{C^5H^4Az^4O^2} + \underset{\text{Azote.}}{Az^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Ainsi la xanthine est un terme commun vers lequel convergent la guanine et l'hypoxanthine.

Lorsqu'on traite la guanine par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, on obtient de l'acide parabanique, une base nouvelle, la guanidine CH^5Az^3 et un peu de xanthine. Cette réaction rattache la guanine au groupe urique auquel l'acide parabanique appartient.

La guanidine est une base puissante. Elle attire l'eau et l'anhydride carbonique de l'air pour donner naissance à un carbonate :

$$(CH^5Az^3)^2,H^2O,CO^2.$$

Les sels de guanidine sont généralement bien cristallisés. La guanidine peut être considérée comme une triple molécule d'ammoniaque où H^4 seraient remplacés par C tétratomique, comme l'indique la formule rationnelle $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\H^5\end{matrix}\right\}Az^3$. M. Strecker préfère écrire ce corps $\left.\begin{matrix}CAz\\H^5\end{matrix}\right\}Az^2$. Mais, avec cette formule, on ne voit pas comment deux molécules d'ammoniaque peuvent tenir ensemble sans qu'aucun radical polyatomique les unisse.

Nous avons vu que M. Hofmann a obtenu la guanidine en faisant agir l'ammoniaque sur l'ortho-carbonate d'éthyle.

$$\underset{\text{Ortho-carbonate d'éthyle.}}{C\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{3\left[Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\right]} = \underset{\text{Alcool.}}{4\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right]} + \underset{\text{Guanidine.}}{Az^3\left\{\begin{matrix}C^{IV}\\H^5\end{matrix}\right.}$$

CRÉATINE, CRÉATININE.

Nous avons déjà dit que l'on peut extraire de la chair musculaire une substance cristallisée qui a reçu le nom de créatine. Cette substance répond à la formule $C^4H^9Az^3O^2+aq$.

La créatine est incolore, nacrée, sans saveur et sans action sur les papiers réactifs. Elle est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide ; l'alcool la dissout moins que l'eau, et l'éther ne la dissout pas.

En présence des acides énergiques, la créatine perd de l'eau et se transforme en créatinine.

$$\underset{\text{Créatine.}}{C^4H^9Az^3O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Créatinine.}}{C^4H^7Az^3O}$$

Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau de baryte, elle se dédouble en urée et sarcosine (méthyl-glycocolle) en s'assimilant les éléments de l'eau.

$$\underset{\text{Créatine.}}{C^4H^9Az^3O^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O} + \underset{\text{Sarcosine.}}{C^3H^7AzO^2}$$

Sous l'influence des oxydants, la créatine donne de la méthyluramine $C^2H^7Az^3$, qui peut être considérée comme de la méthylguanidine $\left.\begin{matrix} C^{IV} \\ CH^3 \\ H^4 \end{matrix}\right\} Az^3$.

Soumise à l'action de l'acide azoteux, la créatine se convertit, suivant M. Dessaignes, en une substance qui a la composition $C^4H^4Az^2O^3$, et qui paraît être de l'acide méthyl-parabanique $C^3H(CH^3)Az^2O^3$. Ce corps se produit également dans l'action de l'acide azoteux sur la créatinine.

Les chlorhydrates de créatine et de créatinine forment avec le chlorure de zinc des sels doubles peu solubles et bien cristallisés.

Considérant que la créatine se dédouble, par l'action de la baryte, en méthyl-glycocolle et en urée, en absorbant les éléments de l'eau; et que d'ailleurs la cyanamide peut se transformer en urée en s'adjoignant une molécule d'eau, M. Strecker a pensé qu'on doit considérer la créatine comme un composé de cyanamide et de méthyl-glycocolle.

Guidé par ces considérations, M. Strecker a mêlé des solutions de glycocolle et de cyanamide, en présence de quelques gouttes d'ammoniaque; il a produit ainsi un corps qui répond à la formule $C^3H^7Az^3O^2$, et qui diffère de la créatine par la substitution de H à CH^3; il a donné à ce corps le nom de glyco-cyamine. La glyco-cyamine est une base faible, son chlorhydrate perd H^2O à 160° et se convertit dans le chlorhydrate d'une nouvelle base, la glyco-cyamidine $C^3H^5Az^3O$, qui est à la glyco-cyamine ce que la créatinine est à la créatine.

La production de la glyco-cyamine paraît justifier les vues de M. Strecker sur la constitution de la créatine.

THÉOBROMINE ET CAFÉINE.

On retire du cacao une substance à laquelle on a donné le nom de théobromine $C^7H^8Az^4O^2$; et du café une autre substance, la caféine, dont la composition est exprimée par la formule $C^8H^{10}Az^4O^2$.

M. Strecker a démontré que la caféine est un dérivé méthylé de la théobromine; en traitant la théobromine par une solution ammoniacale de nitrate d'argent, il a obtenu un précipité cristallin qui, séché à 120°, renfermait $C^7H^7AgAz^4O^2$. Soumis à l'action de l'iodure de méthyle, ce corps a donné naissance à de l'iodure d'argent et à de la caféine.

$$\underset{\text{Théobromine argentique.}}{C^7H^7AgAz^4O^2} + \left.\begin{matrix}CH^3\\ I\end{matrix}\right\} = \underset{\text{Iodure d'argent.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\ I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Caféine.}}{C^7H^7(CH^3)Az^4O^2}$$

Iodure de méthyle.

La caféine, traitée par les agents d'oxydation, donne deux corps du groupe urique, la tétra-méthyl-alloxanthine $C^8(CH^3)^4H^2Az^4O^6$ (acide amalique) et l'acide diméthyl-parabanique $C^5(CH^3)^2Az^2O^3$ (cholestrophane). Ces produits rattachent la théobromine et la caféine au groupe urique. D'ailleurs, la théobromine paraît être un homologue de la xanthine.

$C^5H^4Az^4O^2$. . . . . xanthine.
$C^7H^8Az^4O^2$. . . . . théobromine.

Il est certain, dans tous les cas, que la théobromine n'est point de la xanthine diméthylée. En traitant la xanthine diargentique $C^5H^2Ag^2Az^4O^2$ par l'iodure de méthyle, M. Strecker a obtenu, en effet, de la diméthyl-xanthine isomère et non identique avec la théobromine.

Ainsi, par suite des recherches de M. Strecker, la caféine et la théobromine se trouvent rapprochés du groupe urique, la xanthine, la guanine et l'hypoxanthine se trouvent reliées à ce groupe et étroitement unies entre elles; la créatine et la créatinine sont étroitement rattachées au groupe urique et la synthèse de la créatine peut être espérée.

Il resterait à donner à tous ces corps des formules rationnelles qui montrassent leurs relations et leurs transformations; on l'a tenté pour plusieurs d'entre eux, mais les formules proposées ne

me paraissent pas assez générales, et, en somme, c'est là un travail qui reste à faire.

SUBSTANCES ALBUMINOIDES.

Ces substances se rencontrent en abondance dans les liquides et dans les tissus des animaux, ainsi que dans certains organes des végétaux; elles sont toutes incristallisables, renferment du soufre au nombre de leurs éléments et se décomposent lorsqu'on cherche à les distiller, en dégageant entre autres produits du sulfure d'ammonium.

L'acide chlorhydrique fumant dissout les substances albuminoïdes; à l'air la solution prend une teinte bleue; à l'abri de l'air, elle reste jaune.

Sous l'influence d'une liqueur très-acide que l'on obtient en dissolvant le mercure dans son poids d'acide azotique, les matières albuminoïdes se colorent en rouge intense; cette réaction accuse jusqu'à 0,00001 d'albumine dans l'eau.

La potasse dissout toutes les matières albuminoïdes. Lorsqu'on fait bouillir cette solution on obtient une liqueur d'où les acides dégagent de l'acide sulfhydrique et précipitent une substance connue sous le nom de protéine.

Toutes les matières albuminoïdes fournissent les mêmes produits lorsqu'on les oxyde. Ces produits appartiennent, soit à la série aromatique, soit à la série des acides gras. Ainsi, l'on obtient de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide benzoïque, des aldéhydes acétique, propylique, valérique; des acides acétique, propionique, butyrique, valérique; on obtient en outre un produit, la tyrosine $C^9H^{11}AzO^3$, qui paraît être l'acide éthyl-amido-paraoxybenzoïque $C^7H^5O'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\Az.\,C^2H^5.H\end{matrix}\right.$

Abandonnées au contact de l'air les matières albuminoïdes se décomposent et se transforment en des substances nouvelles mal définies; l'extrême altérabilité des matières albuminoïdes est même un caractère qui les distingue nettement des autres principes organiques. Certaines substances de ce groupe, en voie de décomposition, déterminent l'hydratation des corps en présence desquels elles sont. La diastase que l'on extrait de l'orge germée jouit à un haut degré de cette propriété. Longtemps on a appelé les substances qui

sont dans ces conditions des ferments; mais M. Pasteur ayant victorieusement démontré que les fermentations vraies sont dues au développement d'être organisés auxquels il convient d'appliquer le nom de ferments, ce nom ne saurait plus convenir aux corps dont nous venons de parler.

Il existe trois matières albuminoïdes bien caractérisées, l'albumine, la fibrine et la caséine: les autres sont peu connues et ne sont peut-être que des mélanges.

L'albumine se trouve dans le blanc d'œuf, dans le sérum du sang et dans d'autres liquides de l'économie. M. Wurtz a montré que l'albumine du sang et celle de l'œuf ne sont point identiques. En effet, ces deux liquides sont précipités par l'acétate de plomb, mais pendant qu'un courant d'hydrogène sulfuré régénère de l'albumine soluble du précipité plombique obtenu à l'aide du blanc d'œuf, il n'en régénère pas lorsqu'on le fait agir sur le précipité préparé à l'aide du sérum du sang.

La solution de l'albumine se coagule par la chaleur, l'albumine passe alors à un état insoluble. Une semblable coagulation se produit lorsqu'on fait agir les acides sur l'albumine; l'acide acétique et l'acide phosphorique font cependant exception, non-seulement ils ne coagulent pas l'albumine, mais ils redissolvent l'albumine coagulée.

La fibrine existe dans le sang des animaux d'où elle se dépose spontanément à l'état coagulé lorsque le sang est hors des vaisseaux: on l'obtient en soumettant le sang au battage; elle se dépose alors en petits filaments blancs. La fibrine au point de vue chimique a tous les caractères de l'albumine insoluble, elle en diffère par sa forme fibrillaire et par sa propriété de décomposer l'eau oxygénée. La fibrine fait partie de la graine des céréales, etc. Mélangée avec une autre substance, la glutine, elle constitue le gluten ou partie azotée de ces graines.

La caséine est la partie azotée principale du lait des animaux, on la rencontre encore dans la graine des légumineuses où elle a reçu le nom de *légumine*. C'est un corps soluble dans l'eau, que la chaleur ne coagule pas, mais que tous les acides coagulent, même l'acide acétique qui n'a aucune action sur l'albumine. Toutefois, un excès de cet acide redissout le coagulum.

Au point de vue de la composition élémentaire les diverses substances dont nous parlons paraissent identiques, les petites différences que donnent les analyses peuvent tenir à des impu-

retés, car ces substances incristallisables sont impossibles à purifier complétement. Elles laissent toujours, lorsqu'on les brûle, une certaine quantité de cendres qui renferment du phosphate de chaux; en outre, les cendres que laissent l'albumine et la caséine renferment des carbonates alcalins, tandis que celles qu'abandonne la fibrine n'en contiennent pas.

L'albumine et la caséine coagulées, ainsi que la fibrine, se dissolvent dans les solutions alcalines; si l'on enlève avec soin l'excès d'alcali au moyen de la dialyse, on obtient une solution qui possède presque tous les caractères de l'albumine du blanc d'œuf; en ajoutant à cette solution, ainsi qu'à l'albumine soluble naturelle, une plus grande quantité d'alcali, on lui communique les propriétés de la caséine.

Partant de là il est permis de supposer qu'il n'existe, en réalité, qu'une seule substance albuminoïde fonctionnant à la manière des acides faibles et pouvant, comme certains corps bien connus, exister sous deux états, l'état soluble et l'état coagulé. Si l'on conserve à ce principe unique le nom d'albumine, on devra considérer la fibrine comme de l'albumine insoluble plus ou moins mélangée de phosphate terreux, l'albumine comme un albuminate acide de soude et la caséine comme de l'albuminate neutre de soude.

Plusieurs chimistes, M. Wurtz entre autres, révoquent en doute l'identité de composition des substances albuminoïdes; ils s'appuient sur ce qu'il est impossible de prouver l'identité de corps dont la molécule est si compliquée, alors surtout que ces corps ne peuvent pas être obtenus purs pour l'analyse. Ce raisonnement est tout à fait irréprochable, mais, comme d'autre part, on ne peut pas démontrer par l'analyse que ces substances ne sont pas identiques, et que, d'ailleurs, elles donnent les mêmes produits de décomposition notre hypothèse reste justifiée et nous continuons à l'adopter après Liebig, Gerhardt, etc.

SUBSTANCES GÉLATINEUSES.

Le derme, la partie organique des os, les tendons, les membranes séreuses, le tissu cellulaire, la corne de cerf, etc., se transforment, sous l'influence d'une ébullition prolongée, en une substance qui se

prend en gelée par le refroidissement, et qui est connue sous le nom de gélatine.

Les cartilages donnent, dans les mêmes conditions, une autre substance qui ressemble à la gélatine et qui a reçu le nom de chondrine. Ce sont ces deux substances que nous désignons sous le nom de substances gélatineuses.

Gélatine. Nous venons de dire que la gélatine résulte de l'action de l'eau sur la matière organique des os (osséine), etc. Elle présente la même composition que l'osséine; la gélatine est connue dans le commerce sous le nom de colle-forte.

La colle-forte du commerce ne constitue cependant pas la gélatine pure. Pour la purifier on la laisse se prendre dans l'eau froide en une gelée que l'on divise mécaniquement, on lave celle-ci à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se colorent plus, puis on la fait fondre dans l'eau à une douce chaleur ; on filtre la solution pour séparer les parties insolubles et l'on précipite la gélatine du liquide filtré, à l'aide de l'alcool.

La gélatine se gonfle dans l'eau froide sans se dissoudre, elle se dissout dans l'eau chaude et se prend en gelée par le refroidissement. Elle se modifie et perd cette dernière propriété lorsqu'on la soumet à une ébullition prolongée.

La gélatine humide abandonnée à l'air se putréfie aisément et développe beaucoup d'ammoniaque.

Lorsqu'on maintient pendant quelque temps la gélatine en ébullition avec de la potasse, il se produit de la leucine, du glycocolle et d'autres corps indéterminés. Le glycocolle se produit encore par l'action de l'acide sulfurique concentré et froid sur la gélatine, c'est pour cette raison que le glycocolle a reçu le nom impropre de sucre de gélatine.

La gélatine donne, à la distillation sèche, différents alcaloïdes (picoline, lutidine, pyrridine, méthylamine, etc.), des huiles neutres indéterminées, ainsi que du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque.

L'acide azotique convertit la gélatine en plusieurs produits parmi lesquels paraît se trouver l'acide saccharique.

Le tannin donne avec la gélatine un précipité insoluble; des combinaisons analogues se produisent lorsqu'on fait agir le tannin sur les diverses substances qui fournissent la gélatine, et ces combinaisons sont imputrescibles. C'est sur cette propriété qu'est fondée le tannage du cuir.

Les sels métalliques en général ne précipitent pas la gélatine.

Sous l'influence d'un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, c'est-à-dire des agents oxydants, la gélatine fournit les mêmes produits que les matières albuminoïdes.

Gerhardt a obtenu de la glucose et du sulfate d'ammoniaque en faisant bouillir pendant plusieurs jours de la gélatine avec de l'acide sulfurique étendu. Cette expérience tend à justifier une hypothèse émise par M. Hunt, et d'après laquelle la gélatine serait un dérivé ammoniacal de la glucose (M. Hunt dit de la cellulose, mais nous croyons qu'il faut dire de la glucose, parce que la cellulose doit être elle-même considérée comme un dérivé de la glucose; toutefois il est probable que si cette hypothèse est exacte la gélatine dérive non de la glucose ordinaire, mais d'un alcool polyglucosique).

$$\underset{\text{Alcool polyglucosique.}}{(nC^6H^{12}O^6-[n-1]H^2O)} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2nAzH^3} = \underset{\text{Gélatine.}}{(nC^6H^{10}Az^2O^2)} + \underset{\text{Eau.}}{3^{n+1}H^2O}$$

Dans cette formule, une certaine quantité d'oxygène devrait être remplacée par une quantité équivalente de soufre, attendu que la gélatine est un corps sulfuré.

Si l'on considère que la filiation que nous venons d'établir pour la gélatine est probable, et que ce corps donne, en se décomposant, sous l'influence des oxydants, des produits identiques à ceux que fournissent les substances albuminoïdes, on ne pourra se refuser à admettre des liens de parenté entre ces dernières substances et la gélatine, et à considérer par suite comme probable que les matières albuminoïdes sont aussi des dérivés ammoniacaux des alcools polyglucosiques.

La gélatine n'est pas précipitée, en général, par les sels métalliques; l'alun la précipite néanmoins, mais seulement en présence des alcalis.

Chondrine. Nous avons déjà dit que l'on retire cette substance des cartilages, par l'ébullition avec l'eau; la cornée en fournit aussi.

La chondrine se gonfle comme la gélatine dans l'eau froide, se dissout comme elle dans l'eau bouillante et comme elle se prend en gelée par le refroidissement.

Elle se différencie surtout de la gélatine en ce qu'elle est précipitée par la plupart des sels métalliques.

A l'analyse, la chondrine donne des nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux que l'on trouve en analysant la gélatine; il y a pourtant une différence dans la quantité d'azote, la gélatine renfermant 19,71 et la chondrine seulement 14,4 cent. de cet élément.

L'action des alcalis sur la chondrine fournit très-peu de leucine et celle de l'acide sulfurique donne de la leucine sans glycocolle.

A côté de la gélatine et de la chondrine se placent certaines substances semblables qui paraissent s'en distinguer par quelques propriétés. Telle est la matière que l'on obtient en traitant le tissu élastique par l'eau dans la marmite de Papin, telle est encore la limacine que M. Braconot a préparée en faisant bouillir les limaces dans de l'eau pure. Toutes ces matières sont encore mal connues.

ACTION DES RÉACTIFS

SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES.

Les principaux réactifs dont on se sert en chimie organique sont : l'oxygène ou les oxydants; le chlore, le brome, l'iode; les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique; l'acide sulfurique; l'acide azotique; les chlorure, bromure et iodure de phosphore; les agents de réduction, en tête desquels il faut placer l'hydrogène naissant; les bisulfites alcalins; l'ammoniaque; l'acide azoteux; les agents de déshydratation; le sulfure de phosphore; les alcalis caustiques, etc.

Agents d'oxydation. Tous les corps qui peuvent donner lieu à un dégagement d'oxygène agissent comme agents d'oxydation. L'oxygène naissant agit en effet très-souvent là où l'oxygène libre est sans action.

L'oxygène peut agir de quatre manières différentes sur les substances organiques.

1° Il enlève de l'hydrogène à ces substances.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O}$$

2° Il se substitue à l'hydrogène.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

3° Il s'ajoute à la substance.

$$\underset{\text{Aldéhyde}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Oxygène}}{O} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

4° Il simplifie la molécule organique en lui enlevant soit du carbone, soit à la fois du carbone et de l'hydrogène; dans ce cas, tantôt il s'ajoute à la molécule simplifiée, tantôt il ne s'y ajoute pas, tantôt même le carbone éliminé entraîne avec lui une portion de l'oxygène de la substance. C'est ainsi que lorsqu'on traite l'alloxane par les oxydants, un atome de carbone et un atome d'oxygène s'en vont en laissant de l'acide parabanique.

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^5} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide parabanique.}}{C^3H^2Az^2O^3}$$

Lorsqu'on fait agir les oxydants sur l'acide oléique on obtient deux séries d'acides, les uns homologues de l'acide formique, les autres homologues de l'acide oxalique; l'acide oléique perd dans ce cas de l'hydrogène et du carbone.

Parmi les produits qui se forment, les uns résultent de la fixation de l'oxygène sur les molécules simplifiées, ce sont les homologues de l'acide oxalique. Les autres sont le résultat direct de la simplification de la molécule de l'acide oléique, sans qu'il y ait fixation ultérieure d'oxygène.

Chlore et brome. Le chlore et le brome agissent de la même manière sur les substances organiques, seulement l'action du chlore est plus puissante que celle du brome.

Les réactions auxquelles ces corps donnent naissance sont de quatre ordres.

1° Ils enlèvent de l'hydrogène sans le remplacer.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O}$$

2° Ils se substituent à l'hydrogène.

$$\underset{\text{Toluène.}}{C^7H^8} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Toluène monochloré.}}{C^7H^7Cl}$$

3° Ils s'ajoutent purement et simplement aux molécules qui ne sont pas saturées.

$$\underset{\text{Acide fumarique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Brome.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide bibromo-succinique.}}{C^4H^4Br^2O^4}$$

4° En présence de l'eau ils s'emparent de l'hydrogène de ce liquide et mettent en liberté de l'oxygène, de manière à agir comme des oxydants, ils peuvent même avoir une semblable action sans que l'eau intervienne. Une portion de la substance organique se détruit alors et cède son oxygène à l'autre portion ; dans ce cas, du charbon se dépose. MM. Friedel et Machuca ont observé un fait de cet ordre : en chauffant du brome avec de l'acide butyrique, ils ont obtenu de l'acide succinique ce qui résulte d'une action oxydante.

$$\underset{\text{Acide butyrique.}}{C^4H^8O^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{3O} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4}$$

Iode. L'iode peut, comme le brome et le chlore, jouer le rôle d'agent oxydant ; il peut aussi s'ajouter directement aux molécules organiques, mais il ne donne jamais lieu à des phénomènes de substitution à moins que l'acide iodhydrique ne soit saturé à mesure qu'il se forme, comme lorsqu'on fait agir l'iode sur une base organique. Généralement ce n'est que d'une manière détournée qu'on peut préparer les produits de substitution iodée.

Acides chlorhydrique et bromhydrique. Ces acides donnent lieu à des phénomènes d'addition directe et à des phénomènes de double décomposition.

1° Ils s'ajoutent directement aux molécules non saturées en général. Quand ces molécules jouissent de propriétés basiques, comme les ammoniaques composées, la combinaison se fait à froid, avec un grand dégagement de chaleur ; du reste, en dehors des ammoniaques composées, il est des corps qui peuvent se combiner à froid à ces hydracides.

$$\underset{\text{Éthylamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H^2\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorure d'éthyl-ammonium.}}{\left.\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H^3\end{matrix}\right\}Az\right]\begin{matrix}\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{C^2H^5Cl}$$

2° Ils donnent lieu à des phénomènes de double décomposition. C'est ainsi qu'en présence des alcools et des acides dont l'atomicité est supérieure à la basicité, ils échangent leur chlore ou leur brome contre le groupe ΘH, en donnant naissance à de l'eau et à un produit organique chloré ou bromé.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^7H^7\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Alcool benzylique — Acide chlorhydrique. — Chlorure de benzyle. — Eau.

$$C^3H^6\Theta^3 + \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\} = C^3H^5Br\Theta^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Acide lactique. — Acide bromhydrique. — Acide bromopropionique. — Eau.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Éther. — Acide chlorhydrique. — Chlorure d'éthyle. — Eau.

Acide iodhydrique. L'acide iodhydrique donne lieu aux mêmes phénomènes d'addition que ses deux congénères; il se combine même plus facilement qu'eux; mais il ne donne pas toujours de doubles décompositions là ou ses congénères en donnent. En effet, l'acide iodhydrique agit sur les corps iodés en mettant de l'iode en liberté et en produisant une substitution inverse.

$$C^2H^3I\Theta^2 + \left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\} = C^2H^4\Theta^2 + \left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}$$

Acide iodacétique. — Acide iodhydrique — Acide acétique. — Iode.

Il ne peut donc se produire de composés iodés, par double décomposition, que si ceux-ci se forment à une température inférieure à celle où l'acide iodhydrique les détruirait.

Dans les conditions où les congénères de l'acide iodhydrique pourraient donner lieu à de doubles décompositions et où l'acide iodhydrique ne le peut pas, ce dernier agit comme corps réducteur. C'est ce qui arrive avec les alcools polyatomiques et les acides dont l'atomicité est supérieure à la basicité.

$$C^3H^6\Theta^3 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right) = C^3H^6\Theta^2 + H^2\Theta + I^2$$

Acide lactique. — Acide iodhydrique. — Acide propionique. — Eau. — Iode.

$$C^6H^{14}\Theta^6 + 11\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right) = C^6H^{13}I + 6H^2\Theta + 5\left(\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}\right)$$

Mannite. — Acide iodhydrique. — Iodure d'hexyle. — Eau. — Iode.

Il est à remarquer que l'acide iodhydrique n'agit comme agent réducteur que sur les acides dont la basicité est inférieure à l'atomicité et qu'il est sans action sur les acides dont la basicité égale l'atomicité comme l'acide oxalique par exemple.

Ce fait dépend de ce que cet acide agit sur l'oxhydryle alcoolique et n'agit pas sur l'oxhydryle acide.

Les acides de la série aromatique dont l'atomicité est supérieure à la basicité, mais dont l'oxhydryle non acide est un oxhydryle phénique et non alcoolique, ne sont point réduits par l'acide iodhydrique, ainsi que M. Lantemann s'en est assuré avec l'acide salicylique et que je m'en suis assuré moi-même avec l'acide thymotique.

Les acides aromatiques, au contraire, qui renferment de l'oxydryle alcoolique sont réduits comme les acides gras correspondants. Ainsi M. Louguinine et moi avons vu que l'acide formo-benzoïlique $C^8H^8O^3$ se transforme, sous l'influence de l'acide iodhydrique, en acide alpha-toluique $C^8H^8O^2$.

L'action que l'acide iodhydrique exerce sur les composés organiques iodés est cause que l'iode ne peut donner lieu à des phénomènes de substitution. De tels phénomènes entraîneraient la production d'une quantité d'acide iodhydrique équivalente à la quantité d'iode substitué, et dès lors le produit de substitution se détruirait à mesure qu'il prendrait naissance.

Lorsqu'on fait agir l'acide iodhydrique sur les alcools polyatomiques condensés, il les réduit et les décompose en leurs divers générateurs.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3 + 4\left(\begin{matrix} H \\ I \end{matrix}\right\}) = 3\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O) + 2\left(\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ I^2 \end{matrix}\right)$$

Alcool diéthylénique. — Acide iodhydrique. — Eau. — Iodure d'éthylène.

Acide sulfurique. L'acide sulfurique peut être employé dilué, concentré ou anhydre. Dilué, il sert à fixer de l'eau sur les substances organiques : sous son influence, la saccharose se transforme en glucose et les amides en sels ammoniacaux.

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2C^6H^{12}O^6$$

Saccharose (sucre de canne). — Eau. — Glucose.

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\Big\}Az\right) + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2 = 2\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

Acétamide. Eau. Acide sulfurique. Acide acétique.

$$\begin{matrix}SO^{2''}\\(AzH^4)^2\end{matrix}\Big\}O^2$$

Sulfate ammonique.

Concentré, il peut se combiner directement avec les ammoniaques composées, avec certains hydrocarbures, avec les éthers des alcools polyatomiques, etc..

$$C^2H^{4''} + \begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2 = \begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\Big\}O^2$$

Éthylène. Acide sulfurique. Acide sulfovinique.

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}Az\right) + \begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2 = \begin{matrix}SO^{2''}\\[(C^2H^5)^3HAz]^2\end{matrix}\Big\}O^2$$

Triéthylamine. Acide sulfurique. Sulfate neutre de triéthyl-ammonium.

$$C^2H^4O + \begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2 = \begin{matrix}C^2H^{4''}\\SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}O^3$$

Oxyde d'éthylène (éther du glycol). Acide sulfurique. Acide éthyléne-sulfurique.

Concentré ou anhydre, il peut agir comme déshydratant, comme modificateur moléculaire et comme agent de double décomposition.

1° Il agit comme agent déshydratant vis-à-vis des alcools à radicaux C^nH^{2n+1}, qu'il transforme en hydro-carbures C^nH^{2n}. Toutefois, l'action déshydratante de l'acide sulfurique ne s'exerce jamais seule. Aussi doit-on toujours employer de préférence le chlorure de zinc ou l'anhydride phosphorique pour produire cet ordre de réactions.

2° Il agit comme modificateur moléculaire sur certaines substances qu'il convertit en isomères ou en polymères. C'est ainsi que l'amylène C^5H^{10} se transforme sous son influence en diamylène $C^{10}H^{20}$, que l'essence de térébenthine se convertit en un isomère qui ne diffère de l'hydrocarbure primitif que par l'absence de pouvoir rotatoire.

3° Il fait la double décomposition avec les substances organiques, c'est-à-dire qu'il se combine avec ces substances en éliminant de l'eau. Ici, deux cas peuvent se présenter : ou bien les produits conjugués qui prennent naissance sont susceptibles de reproduire leurs

générateurs par des moyens appropriés, ou bien ils n'en sont pas susceptibles.

Les sels qui résultent de la réaction de l'acide sulfurique sur les bases organiques telles que les hydrates d'ammoniums ou les hydrates des radicaux organo-métalliques, sont dans le premier cas. Il en est de même des éthers sulfuriques qui régénèrent l'alcool d'où ils dérivent, en même temps qu'un sulfate prend naissance, lorsqu'on les traite par les bases minérales.

Dans le second cas se placent des corps conjugués, qui résultent de l'action de l'acide sulfurique sur d'autres composés organiques, au nombre desquels il faut placer en première ligne certains hydrocarbures et les acides en général.

Quand les corps sur lesquels l'acide sulfurique réagit sont acides, le produit est toujours acide. Quand, au contraire, ces corps sont neutres et que plusieurs de leurs molécules agissent sur une seule molécule d'acide sulfurique, les produits sont neutres.

Ainsi, les produits suivants sont acides :

$C^{10}H^{14}SO^3$	=	$C^{10}H^{14}$	+	SH^2O^4	—	H^2O
Acide thymyl-sulfureux.		Cymène.		Acide sulfurique.		Eau.
$C^6H^6SO^3$	=	C^6H^6	+	SH^2O^4	—	H^2O
Acide phényl-sulfureux.		Benzine.		Acide sulfurique.		Eau.
$C^7H^6SO^5$	=	$C^7H^6O^2$	+	SH^2O^4	—	H^2O
Acide sulfo-benzoïque.		Acide benzoïque.		Acide sulfurique.		Eau.
$C^6H^7AzSO^3$	=	C^6H^7Az	+	SH^2O^4	—	H^2O
Acide sulfanilique.		Aniline.		Acide sulfurique.		Eau.
$C^4H^6SO^7$	=	$C^4H^6O^4$	+	SH^2O^4	—	H^2O
Acide sulfo-succinique.		Acide succinique.		Acide sulfurique.		Eau.

Les produits suivants sont neutres :

$C^{12}H^{10}SO^2$	=	$2C^6H^6$	+	SH^2O^4	—	$2H^2O$
Sulfo-benzide.		Benzine.		Acide sulfurique.		Eau.
$C^{20}H^{14}SO^2$	=	$2C^{10}H^8$	+	SH^2O^4	—	$2H^2O$
Sulfo-naphtalide.		Naphtaline.		Acide sulfurique.		Eau.

On remarque que tous ces produits renferment les éléments d'une matière organique unis à ceux de l'acide sulfurique, moins de l'eau. On voit, de plus, que si l'on représente par n le nombre des molé-

cules réagissantes, $n-1$ représente le nombre des molécules d'eau éliminées.

Gerhardt donne la loi suivante, qui permet de calculer la basicité d'un produit sulfo-conjugué, celle des corps qui servent à les former étant connue :

La basicité B d'un produit sulfo-conjugué est égale à la somme des basicités de la matière organique b et de l'acide sulfurique b', diminuée de la somme $n-1$, des molécules entrées en réactions :

$$B = b + b' - (n-1).$$

Exemple : L'acide succinique à une basicité égale à 2, donc $b=2$; l'acide sulfurique est bibasique, donc $b'=2$; une molécule d'acide succinique réagit sur une d'acide sulfurique pour produire l'acide sulfo-succinique, donc $n=2$. En remplaçant b, b' et n par leur valeur, dans l'équation ci-dessus, il vient :

$$B = 2 + 2 - (2-1) = 3.$$

S'il entrait en réaction un nombre supérieur à un de molécules d'acide sulfurique ou d'un autre corps, il faudrait multiplier b et b' par ce nombre ; l'équation supérieure deviendrait donc plus générale en l'écrivant :

$$B = b'^m + b^n - (m+n-1)$$

m et n représentent le nombre de molécules des corps dont les basicités sont b et b'.

Si le corps qui réagit sur l'acide sulfurique est neutre, on n'a qu'à faire $b=o$.

Il serait plus exact, dans la loi précédente, de substituer le mot atomicité au mot basicité. Toutefois, dans ce dernier cas, cette loi ne s'applique pas aux produits sulfo-conjugués qui reproduisent leurs générateurs. En effet, si on l'appliquait à la détermination de l'atomicité de l'acide sulfovinique, l'atomicité de l'alcool étant 1 et celle de l'acide sulfurique 2, on aurait 2 pour l'atomicité du produit, tandis qu'en réalité cette atomicité est égale à 1.

La différence qui existe entre ces deux classes de produits sulfo-conjugés tient probablement à la manière dont la substitution s'opère. Quelquefois le radical de la substance organique se substitue à une quantité équivalente d'hydrogène typique de l'acide sulfurique ; l'atomicité est alors égale à la somme des atomicités des matières réagissantes, diminuée d'autant de fois 2 qu'il y a de molécules d'eau

éliminées ; on a, en un mot, $B = b + b'^n - 2n'$, n' représentant le nombre de molécules d'eau éliminées. Dans ce mode de substitution, le groupe $SO^{2''}$ reste distinct du radical de la substance organique primitive. Il en résulte que le produit peut, en fixant de l'eau, se résoudre en ses générateurs.

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\SO^{2''}\end{matrix}\right\}O^2$$

Deux molécules d'alcool. — Acide sulfurique. — Eau. — Sulfate d'éthyle.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

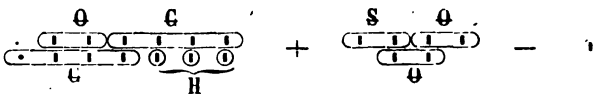
Alcool. — Acide sulfurique. — Eau. — Acide sulfovinique.

D'autres fois, le radical sulfuryle $SO^{2''}$ se substitue à une quantité équivalente d'hydrogène qui passe à l'état d'eau, cet hydrogène éliminé étant pris moitié à l'hydrogène typique, moitié à celui du radical. Comme l'atomicité tient à l'hydrogène typique, elle ne diminue, dans ce cas, que d'une unité, là où, dans le cas précédent, elle diminuait de deux, et l'on rentre dans la loi de Gerhardt.

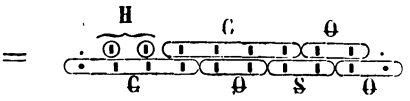
De plus, ici, le groupe $SO^{2''}$ entre dans le radical du corps sulfo-conjugué ; il est rivé à la molécule d'une manière plus intime, et celle-ci ne peut pas reproduire ses générateurs en s'hydratant.

On conçoit très-bien, d'ailleurs, que l'atomicité d'un radical s'élève d'une unité par l'adjonction de $SO^{2''}$ et l'élimination de H.

En effet, un groupe diatomique comme $SO^{2''}$ peut s'unir à un radical quelconque sans en modifier l'atomicité, à la condition de se joindre à lui par un seul de ses centres d'attraction. L'union du groupe $SO^{2''}$ avec un radical organique ne modifie donc pas l'atomicité de ce dernier ; mais si ensuite le radical qui a fixé $SO^{2''}$ et dont l'atomicité n'a point varié, perd H, cette élimination, suivant la loi ordinaire, augmente son atomicité d'une unité. Les figures suivantes démontrent l'exactitude de ce raisonnement :



C^2H^3O' Acétyle. — $SO^{2''}$ Sulfuryle. — H Hydrogène



$[C^2H^2OSO^2]''$
Sulfacétyle.

On observe un parallélisme parfait entre les dérivés sulfo-conjugués de cette seconde classe et certaines substances qui n'en diffèrent que par la substitution du carbonyle CO'' au sulfuryle $SO^{2''}$. Voici un tableau renfermant de semblables parallèles :

SÉRIE A RADICAL CARBONYLE.	SÉRIE A RADICAL SULFURYLE.
CO''	$SO^{2''}$
Oxyde de carbone.	Anhydride sulfureux.
$CO''O$	$SO^{2''}O$
Anhydride carbonique.	Anhydride sulfurique.
$CO''Cl^2$	$SO^{2''}Cl^2$
Chlorure de carbonyle.	Chlorure de sulfuryle.
$\left.\begin{matrix}[C^2H^5(CO'')]' \\ H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}[C^2H^5(SO^{2''})]' \\ H\end{matrix}\right\}O$
Acide propionique.	Acide éthyl-sulfureux.
$\left.\begin{matrix}[C^2H^5(CO'')]' \\ Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}[C^2H^5(SO^{2''})]' \\ Cl\end{matrix}\right\}$
Chlorure de propionyle.	Chlorure éthyl-sulfureux.
$\left.\begin{matrix}[C^2H^{4''}(CO'')]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}[C^2H^{4''}(SO^{2''})]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$
Acide lactique.	Acide iséthionique.
$\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^{4''}(CO'') \\ H\end{matrix}\right\}O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^{4''}(SO^{2''}) \\ H\end{matrix}\right\}O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}Az$
Monamide lactique (alanine).	Monamide iséthionique (taurine).
$\left.\begin{matrix}[C^2H^{4''}(CO'')]'' \\ Cl^2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}[C^2H^{4''}(SO^{2''})]'' \\ Cl^2\end{matrix}\right\}$
Chlorure de lactyle.	Chlorure iséthionique.
$\left.\begin{matrix}[(CH^{2''})(CO'')(CO'')]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}[(CH^{2''})(CO'')(SO^{2''})]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$
Acide malonique.	Acide sulfacétique.
$\left.\begin{matrix}[(C^6H^4)''(CO'')]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}[(C^6H^{4''})(SO^{2''})]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$
Acide salicylique.	Acide sulfo-phénique.

Les analogies que nous venons de signaler existent non-seulement dans les formules, mais encore dans les propriétés des corps que nous avons mis en regard, et même dans leur mode de formation.

Ainsi l'acide lactique et l'acide iséthionique sont, l'un et l'autre, diatomiques et monobasiques.

L'acide malonique et l'acide sulfacétique sont tous deux diatomiques et bibasiques.

L'acide salicylique s'obtient par l'action de l'anhydride carbonique sur le phénate de sodium, l'acide sulfo-phénique s'obtient par l'action de l'anhydride sulfurique sur le phénol. (Le phénol ne diffère du phénate de sodium qu'en ce que H y est substitué à Na.)

Il serait difficile de trouver parmi les composés organiques des analogies plus nettement dessinées que celles-là.

Acide azotique. L'acide azotique est un réactif puissant auquel peu de substances résistent. Il peut agir de trois manières différentes :

1° Il se combine directement à la substance organique; c'est le cas avec les ammoniaques composées ;

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}AzO^{2'}\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}AzO^{2'}\\[(C^2H^5)^3HAz]\end{matrix}\right\}O$$

Triéthylamine — Acide azotique. — Azotate de triéthyl-ammonium.

2° Il se décompose et agit comme oxydant. C'est même là son action la plus ordinaire. Généralement la propriété oxydante de l'acide azotique se manifeste à l'exclusion de la propriété suivante lorsqu'il est étendu d'eau;

3° L'acide azotique est un agent de double décomposition; sous son influence, les substances organiques perdent de l'hydrogène auquel se substitue le résidu de l'acide azotique.

$$C^6H^6 + AzHO^3 = H^2O + C^6H^5(AzO^2)$$

Benzine. — Acide azotique. — Eau. — Nitro-benzine.

Ici, comme pour l'acide sulfurique, deux cas peuvent se présenter :

Premier cas. Le radical de la substance organique se substitue à l'hydrogène typique de l'acide azotique. Le produit qu'on obtient possède alors une atomicité égale à 0, si le groupe substitué à H ne renferme pas lui-même d'hydrogène typique, et une atomicité égale à 1,2,3....*n*, si ce groupe renferme encore 1,2,3....*n* atomes d'hydrogène typique.

Ainsi l'azotate d'éthyle $\left.\begin{matrix}AzO^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ est neutre, et le glycol mono-

azotique $\left(\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ H\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}AzO^{2'}\\ O\end{matrix}\right)'\Big\}O^2$ serait monoatomique, par la raison que le radical éthyle C^2H^5 est neutre, tandis que le résidu du glycol $\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ H\end{matrix}\Big\}O$ renferme un atome d'hydrogène typique.

On peut calculer l'atomicité des produits nitrés de cette première classe par la formule que nous avons donnée pour les dérivés sulfo-conjugués analogues, en faisant dans cette formule $b'=1$ au lieu de $b'=2$; on a alors :

$$B=b^m+b'^n-2n'$$

Deuxième cas. Le radical AzO^2 de l'acide azotique se substitue à l'hydrogène du radical de la substance organique; l'atomicité reste alors, après la substitution, ce qu'elle était avant. On peut, du reste, comme pour les composés sulfo-conjugués analogues, la calculer à l'aide de la formule $B=b^m+b'^n-(m+n-1)$ en y faisant $b'=1$. On a un des exemples de ce genre de substitution dans la production de l'acide nitro-benzoïque, du phénol mono-nitré, etc.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{\begin{matrix}C^7H^5O\\ H\end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{Acide azotique.}}{\begin{matrix}AzO^2\\ H\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Eau.}}{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{Acide nitro-benzoïque.}}{\begin{matrix}C^7H^4(AzO^2)O\\ H\end{matrix}\Big\}O}$$

$$\underset{\text{Phénol.}}{\begin{matrix}C^6H^5\\ H\end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{Acide azotique.}}{\begin{matrix}AzO^2\\ H\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Phénol mono-nitré.}}{\begin{matrix}C^6H^4(AzO^2)\\ H\end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\Big\}O}$$

L'acide azotique a surtout de la tendance à produire des phénomènes de substitution lorsqu'il est concentré. On augmente encore cette tendance en le mêlant avec de l'acide sulfurique, probablement parce que celui-ci le maintient toujours au maximum de concentration en s'emparant de l'eau qui se forme.

Chlorures de phosphore. Le proto-chlorure, l'oxychlorure et le perchlorure de phosphore donnent le moyen, soit de substituer le chlore à l'oxygène, soit de substituer le chlore au groupe OH.

1° Ils produisent la substitution du chlore à l'oxygène lorsqu'on les fait agir sur des oxydes anhydres; suivant que les radicaux de ces oxydes sont d'ailleurs d'atomicité paire ou impaire, la molécule reste intacte ou se dédouble.

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PCl^3O} + \underset{\text{Chlorure d'éthylidène.}}{C^2H^4Cl^2}$$

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + PCl^5 = PCl^3O + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Anhydride acétique. — Perchlorure de phosphore. — Oxychlorure de phosphore. — Chlorure d'acétyle.

2° Ils donnent lieu au remplacement du groupe OH par du chlore lorsqu'on les fait agir sur des hydrates.

$$3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\right) + 2PCl^3O = 2\left(\left.\begin{matrix}PO''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\Cl^2\end{matrix}\right\}\right)$$

Glycol. — Oxychlorure de phosphore. — Acide phosphorique. — Chlorure d'éthylène.

$$3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) + PCl^3 = \left.\begin{matrix}P'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Acide acétique. — Proto-chlorure de phosphore. — Acide phosphoreux. — Chlorure d'acétyle.

Outre l'action substitutive dont il jouit en commum avec l'oxychlorure et le proto-chlorure, le perchlorure de phosphore possède aussi une seconde action substitutive : Il peut se réduire à l'état de proto-chlorure et mettre en liberté du chlore qui se substitue à l'hydrogène.

$$C^7H^8 + PCl^5 = PCl^3 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^7\\Cl\end{matrix}\right\}(*)$$

Toluène. — Perchlorure de phosphore. — Proto-chlorure de phosphore. — Acide chlorhydrique. — Toluène mono-chloré.

Bromures et iodures de phosphore. Ces corps se comportent exactement comme les chlorures de phosphore, à cette différence près, qu'au lieu de chlore c'est du brome ou de l'iode qu'ils servent à introduire dans les molécules organiques.

Agents de réduction. On désigne sous le nom d'agents de réduction tous ceux dont l'action est inverse de celle de l'oxygène, du chlore, du brome et de l'iode. En tête de ces agents on doit placer l'hydrogène naissant, soit qu'on l'obtienne à l'aide de l'amalgame de sodium et de l'eau, soit qu'on l'obtienne en dissolvant le zinc dans les acides ou les alcalis. Puis viennent les corps qui se décomposent facilement en cédant de l'hydrogène, comme l'acide sulfhydrique ; les corps qui s'emparent de l'oxygène de l'eau, comme l'anhydride sulfureux ; les métaux, surtout le potassium et le sodium, etc.

Les agents de réduction peuvent produire trois ordres de réactions :

(*) Naquet, Expériences inédites.

1° Ils donnent lieu à la fixation de l'hydrogène sur une matière organique ;

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

2° Ils enlèvent à une substance l'oxygène, le chlore, le brome ou l'iode qu'elle renferme, sans s'y substituer ;

$$\underset{\text{Chlorure de butyryle.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Butyryle.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\C^4H^7O\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}}$$

3° Ils déterminent la substitution de l'hydrogène à l'oxygène, au chlore, au brome et à l'iode. Ce dernier mode de substitution a reçu le nom de substitution inverse. Lorsque l'hydrogène se substitue à l'oxygène, la substitution peut avoir lieu par quantités équivalentes ;

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Hydrogène}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Alcool benzylique.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Mais il peut aussi se faire que la quantité d'hydrogène qui entre dans la molécule, soit inférieure de moitié à celle qui devrait y entrer pour équivaloir à l'oxygène éliminé.

$$\underset{\text{Nitro-benzine.}}{C^6H^5(AzO^2)} + \underset{\text{Hydrogène.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Aniline.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}$$

Bisulfites alcalins. Les bisulfites alcalins servent à purifier les aldéhydes. Ils forment avec ces corps des composés cristallisables qui se séparent facilement des huiles avec lesquelles les aldéhydes sont souvent mêlées, et qui se décomposent sous l'influence des alcalis, en abandonnant l'aldéhyde dont ils renferment les éléments.

Ammoniaque. L'ammoniaque s'unit directement aux acides en donnant des sels ordinairement fort solubles; elles s'unit aussi aux anhydrides des alcools polyatomiques et des acides diatomiques

et monobasiques. De plus, elle fait la double décomposition avec beaucoup d'aldéhydes, avec les anhydrides des acides dont la basicité est égale à l'atomicité, avec les chlorures, bromures et iodures des radicaux alcooliques, avec les éthers composés...., etc. Dans tous ces cas il se forme des azotures.

On connaît certaines substances incolores qui paraissent appartenir à la classe des phénols, et qui, sous l'influence simultanée de l'oxygène et de l'ammoniaque, donnent naissance à des principes colorants azotés. Ainsi l'orcine se transforme en orcéine.

Acide azoteux. — L'acide azoteux agit sur les azotures et les transforme en oxydes correspondants.

$$\underset{\text{Acétamide.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{\left.\begin{matrix}AzO'\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Azote.}}{\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O}$$

L'acide azoteux, en solution alcoolique, donne lieu à un autre genre de réaction : Az se substitue à H^3. Dans ce cas, le produit de substitution reste uni à une molécule du composé primitif non modifié.

$$\underset{\text{Aniline.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Diazo-amido-benzol.}}{C^6H^5.Az^2,C^6H^5.AzH^2} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Si l'on prolonge l'action de l'acide azoteux, le nouveau composé échange lui-même H^3 contre Az, et l'on a deux molécules d'un produit qui représente l'azoture primitif où Az tient la place de H^3.

$$\underset{\text{Diazo-amido-benzol.}}{C^6H^5.Az^2,C^6H^5.AzH^2} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Diazo-benzol.}}{2C^6H^4Az^2}$$

Les composés analogues au diazo-benzol se produisent facilement lorsqu'on fait agir l'acide azoteux sur une solution de la substance organique amidée dans l'acide azotique aqueux ou alcoolique. Ils s'obtiennent toujours alors à l'état d'azotate. (*Voy.* PROPRIÉTÉS DES MONAMINES PRIMAIRES.)

Ces produits se transforment en hydrates en dégageant de l'azote lorsqu'on les fait bouillir avec de l'eau.

$$C^6H^4Az^2 + \left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = \left(\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left(\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}\right)$$

Diazo-benzol. Eau. Phénol. Azote.

Agents de déshydratation. Nous avons déjà vu que l'acide sulfurique est un agent de déshydratation. Le chlorure de zinc et l'anhydride phosphorique agissent de même et doivent lui être préférés. Nous n'avons pas à nous étendre sur le mode de réaction de ces corps. Ils séparent de l'eau des substances organiques, rien de plus. Tantôt cette élimination se fait aux dépens d'une seule molécule, tantôt aux dépens de plusieurs molécules organiques.

$$C^2H^6\Theta = C^2H^4'' + H^2\Theta$$

Alcool. Éthylène. Eau.

$$2C^2H^6\Theta = C^4H^{10}\Theta + H^2\Theta$$

Alcool. Éther. Eau.

Sulfure de phosphore. M. Kékulé s'est servi avec avantage du sulfure de phosphore pour substituer le soufre à l'oxygène dans les acides et les alcools.

$$5\left(\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + P^2S^5 = 5\left(\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}S\right) + P^2\Theta^5$$

Acide acétique. Persulfure de phosphore. Acide thiacétique. Anhydride phosphorique.

Potasse et soude. — Ces corps peuvent être employés en solution aqueuse, en solution alcoolique, à l'état de fusion ou à l'état de mélange avec la chaux. La chaux potassée offre sur la potasse l'avantage d'attaquer moins facilement les vases de verre ou de porcelaine dans lesquels on opère.

Les réactions auxquelles les alcalis caustiques peuvent donner naissance sont très-nombreuses.

1° Ils peuvent se combiner directement à certaines molécules organiques; quelquefois ces molécules sont des anhydrides acides, mais quelquefois aussi, ce sont simplement des corps non saturés. Dans tous les cas, il se produit, dans ces circonstances, un sel dont on peut ensuite retirer un acide qui diffère du corps primitif par les éléments de l'eau.

$$C^3H^4O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = C^3H^5KO^3$$

Anhydride lactique. Hydrate de potasse. Lactate de potasse.

$$\underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO''} + \underset{\text{Hydrate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Formiate potassique.}}{CHKO^2}$$

$$\underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O} + \underset{\text{Hydrate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Campholate de potasse.}}{C^{10}H^{17}KO^2}$$

2° Ils font la double décomposition avec les acides ; de l'eau s'élimine et un sel prend naissance.

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

3° Ils déterminent des oxydations avec dégagement d'hydrogène. Ces réactions sont en somme de doubles décompositions dans lesquelles la substance organique et l'alcali s'unissent en perdant de l'hydrogène au lieu d'eau.

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)}$$

4° Ils transforment la matière organique sur laquelle on les fait agir, en un composé isomère. C'est ainsi que, sous leur influence, la furfuramide se convertit en furfurine et l'hydro-benzamide en amarine.

5° Ils déterminent une hydratation et une double décomposition consécutive à l'hydratation. Ainsi, les nitryles et les amides fixent de l'eau, et le sel ammoniacal qui se produit se transforme en ammoniaque et sel alcalin par une double décomposition.

$$\underset{\text{Acétamide.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} + \underset{\text{Acétate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O}$$

6° Aux corps qui renferment du chlore d'addition, ils enlèvent la moitié de ce chlore à l'état d'acide chlorhydrique. Le chlore peut d'ailleurs s'éliminer, sous leur influence, sans entraîner l'hydrogène. Ces alcalis agissent de même sur les composés bromés ou iodés.

$$C^2H^4Cl^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = C^2H^3Cl + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Chlorure d'éthylène. — Potasse. — Éthylène chloré. — Chlorure potassique. — Eau.

$$C^2H^2Br^4 + 3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + C^2HBr$$

Bromure d'éthylène bibromé. — Potasse. — Bromure de potassium. — Eau. — Acétylène bromé.

Ces réactions exigent l'emploi des alcalis en solution alcoolique.

7° Lorsqu'on fait agir la potasse ou la soude sur un composé bromé ou chloré de substitution, l'action peut être nulle ou identique à la précédente. Mais, en outre, ces alcalis peuvent déterminer la substitution de ΘH, ou, si l'on se sert de solutions alcooliques, de $C^2H^5\Theta$ à Cl.

$$C^5H^{11}Cl + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + C^5H^{10}$$

Chlorure d'amyle (hydrure d'amyle chloré). — Potasse. — Chlorure potassique. — Eau. — Amylène.

$$C^2H^3Br + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + C^2H^2$$

Éthylène bromé. — Potasse. — Bromure potassique. — Eau. — Acétylène.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2ClO\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C^2H^2O''\\HK\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chloracétate de potasse. — Potasse. — Glycolate de potasse. — Chlorure potassique.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^6Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C^7H^6Cl\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta$$

Chlorure de benzyle chloré. — Potasse. — Alcool. — Oxyde d'éthyle et de benzyle chloré.

$$+ \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Chlorure potassique. — Eau.

Pour ce dernier mode de réaction, il est plus avantageux de substituer à la potasse l'éthylate de soude $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}\Theta$, que l'on obtient en faisant dissoudre le sodium dans l'alcool.

Oxyde d'argent. L'oxyde d'argent agit quelquefois comme oxydant, en se réduisant lui-même à l'état métallique.

En présence de l'eau, il agit sur les substances chlorées à la manière de la potasse; c'est-à-dire qu'il leur enlève de l'acide chlorhydrique ou y détermine le remplacement de Cl par ΘH.

Acétate de potasse ou d'argent. Ces sels servent à faire la double décomposition avec les composés chlorés, bromés ou iodés. Ils donnent lieu au remplacement des métalloïdes halogènes par le résidu halogénique de l'acide acétique $C^2H^3O.O$.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Ag \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} Ag \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Acétate d'argent. Chlorure d'éthyle. Acétate d'éthyle. Chlorure d'argent.

RELATIONS ENTRE LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

ET LA COMPOSITION DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

Il est évident que toutes les propriétés physiques des corps doivent avoir des relations avec leur composition. Celles de ces propriétés pour lesquelles certaines relations de cette nature ont été constatées sont :

La forme cristalline, le point de fusion, le point d'ébullition, l'indice de réfraction, la chaleur de combustion et la densité à l'état liquide.

Forme cristalline. On observe souvent des phénomènes d'isomorphisme entre un corps donné et ses dérivés chlorés, bromés ou nitrés. Toutefois, ces phénomènes ne s'observent pas toujours, mais il est permis de supposer que cela tient à l'isomérie. En effet, les dérivés de la naphtaline existent chacun sous plusieurs modifications isomériques dont les termes respectifs sont isomorphes. Ces dérivés peuvent être rangés en trois séries :

1° Une série α, où les cristaux affectent la forme de prismes à 6 pans de 120°, sont mous, se clivent parallèlement à l'axe et se dissolvent facilement dans l'éther et peu dans l'alcool ;

2° Une série β où les cristaux sont des prismes tricliniques dont les trois faces sont à peu près également inclinées les unes sur les autres (100-103°).

3° Une série γ, dans laquelle les dérivés naphtaliques cristallisent en prismes du système rhombique (112-113°) qui constituent de petites aiguilles très-élastiques.

Parmi les dérivés nitrés, on trouve beaucoup de cas d'isomor-

phisme. Ainsi, le phénol binitré, le phénol trinitré et le phénol pentanitré cristallisent de la même manière. Il est des corps qui sont à la fois isomères et isomorphes. On les nomme isoméromorphes. Pour se faire une idée de ce genre de composés, qu'on suppose une molécule de naphtaline $C^{10}H^4H^2H^2$. Vient-on à y substituer Cl^2 à H^2, on a $C^{10}H^4H^2Cl^2$. Substitue-t-on ensuite Br^2 à H^2, on obtient le composé $C^{10}H^4Br^2Cl^2$. Si, au lieu de commencer par le chlore, on commence par le brome, on donne naissance au corps $C^{10}H^4Cl^2Br^2$.

Ces deux corps sont isomères, puisque le brome et le chlore n'y remplacent pas les mêmes couples d'hydrogène, et ils sont isomorphes, parce que les atomes y ont une disposition semblable; ils sont *isoméromorphes*.

On a en outre donné le nom de paramorphes à des corps qui cristallisent dans des systèmes différents, mais sous des formes voisines comme le bichlorure de naphtaline $C^{10}H^8Cl^4$, et le bichlorure de naphtaline chlorée $C^{10}H^7ClCl^4$.

Enfin on nomme hémimorphes, des corps très-semblables par leurs fonctions chimiques et par leur composition, qui cristallisent sous des formes dont plusieurs angles sont semblables et plusieurs autres angles très-différents, que ces formes appartiennent ou non au même système. Tels sont : le formiate de baryte $\left.\begin{matrix}(CHO)^2\\ Ba''\end{matrix}\right\}O^2$, le propionate de baryte $\left.\begin{matrix}(C^3H^5O)^2\\ Ba''\end{matrix}\right\}O^2$ + aq. et l'acétate de baryte $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ Ba''\end{matrix}\right\}O^2$ + aq.

Récemment, M. Gaudin a publié plusieurs communications dans lesquelles il prétend déduire l'arrangement des atomes dans les corps, de la forme cristalline de ces derniers. Mais les formes que ce chimiste est obligé d'attribuer aux molécules n'est pas conforme aux lois de l'atomicité. Aussi sa théorie ne peut-elle pas être prise actuellement en considération, peut-être pourrait-on en la modifiant, la faire cadrer avec ces lois et la rendre ainsi acceptable.

Point de fusion. On remarque que les corps homologues ont un point de fusion d'autant plus élevé que leur molécule est plus compliquée. Cette règle est tout à fait générale pour les acides gras $C^nH^{2n}O^2$.

On a observé, de plus, que, dans les dérivés chloro-conjugués ou bromo-conjugués, le point de fusion s'élève avec le nombre d'atomes de chlore ou de brome qui entrent dans la molécule. Toutefois pour

que cette dernière loi se vérifie, il faut tenir compte de l'isomérie et ne comparer que les dérivés d'un même corps qui sont isomorphes.

Ainsi, dans les trois séries de dérivés de la naphtaline, on a, suivant Laurent :

SÉRIE α.	POINT DE FUSION.
$C^{10}H^6Cl^2$	liquide
$C^{10}H^5Cl^3$	75°
$C^{10}H^5BrCl^2$	80°
$C^{10}H^4Cl^4$	106°
$C^{10}H^4BrCl^3$	110°
$C^{10}H^2Cl^6$	143°

SÉRIE β.	POINT DE FUSION.
$C^{10}H^6Cl^2$	50°
$C^{10}H^6Br^2$	59°
$C^{10}H^5Cl^3$	79°
$C^{10}Cl^8$	172°

SÉRIE γ.	POINT DE FUSION.
$C^{10}H^4Cl^4$	123°
$C^{10}H^4Br^2Cl^2$	166°
$C^{10}H^5BrCl^4$	165–168°

Les combinaisons des corps précédents avec le chlore ne présentent rien de régulier dans leur point de fusion, mais, chose remarquable, ils peuvent une fois fondus, se solidifier, tantôt à une température, tantôt à une autre, et selon la température à laquelle ils se solidifient, ils affectent des formes cristallines différentes.

Point d'ébullition. En examinant les points d'ébullition d'un grand nombre de corps homologues, M. Kopp est arrivé aux lois suivantes :

1° Les corps homologues ont des points d'ébullition qui croissent ou s'abaissent de 19° par chaque addition ou chaque soustraction de CH^2. Ainsi l'alcool méthylique CH^4O doit bouillir 19° plus bas que l'alcool vinique C^2H^6O ;

2° Un acide présente un point d'ébullition qui est situé à 40° au-dessus de celui de l'alcool dont il dérive par oxydation;

3° Un éther composé bout à 82° au-dessous de l'acide qui a la même formule que lui ; ainsi l'acétate de méthyle doit bouillir à 82° au-dessous de l'acide propionique.

De cette quatrième loi on déduit qu'un éther méthylique bout à 63° plus bas, un éther éthylique à 44° plus bas et un éther amylique à 13° plus haut que l'acide correspondant.

Gerhardt admet, en outre, que chaque atome de carbone élève le point d'ébullition de 35° et que chaque double atome d'hydrogène l'abaisse de 15°, ce qui pour CH^2 donnerait une différence de 20°. M. Kopp pense que chaque atome de carbone élève le point d'ébullition de 29° et que chaque double atome d'hydrogène l'abaisse de 10°, ce qui donnerait pour CH^2 la différence 19°.

M. Chancel remarquant que les points d'ébullition calculés selon la loi de Kopp, sont généralement trop hauts, a proposé de substituer à cette loi, celle qui est exprimée par la formule suivante :

$$E = C + (n19) - 0,5\,n^2.$$

E est le point d'ébullition d'un composé, C celui du premier terme de la série, et n représente le numéro d'ordre du composé dans cette série.

Quoi qu'il en soit, les lois de M. Kopp sont loin de se vérifier dans tous les cas. Déjà on savait que la différence est supérieure à 19° par CH^2, pour les homologues de l'oxyde d'éthyle et pour les homologues de la benzine, et qu'elle est inférieure à ce nombre pour les homologues de l'anhydride acétique; mais M. Wurtz a découvert une exception plus remarquable encore. Dans la série des glycols, le point d'ébullition va en décroissant à partir du premier terme, le glycol ordinaire $C^2H^6O^2$, jusqu'au quatrième terme, l'amyl-glycol $C^5H^{12}O^2$. Au delà de l'amyl-glycol le point d'ébullition s'élève avec la complication moléculaire.

Ces différences peuvent tenir à plusieurs causes. Une des plus puissantes est à coup sûr l'isomérie, puisque deux corps isomères entrent souvent en ébullition à des températures très-éloignées. Peut-être tels corps que l'on considère comme homologues ne sont-ils que les isomères de leurs homologues respectifs.

En outre, M. Regnault a constaté que si l'on prend les points d'ébullition de divers corps homologues sous des pressions variables, les courbes de points d'ébullition que l'on obtient ne sont point parallèles. Il est donc possible que dans chaque série, il y ait des

différences constantes entre les points d'ébullition des corps homologues, mais que ces différences n'existent que sous de certaines pressions, qui peuvent varier d'une série à l'autre. On peut même supposer que les variations qu'il faut faire subir à la pression en changeant de série, pour obtenir des différences constantes dans les points d'ébullition, suivent elles-mêmes une loi déterminée que l'on pourra découvrir un jour.

M. Berthelot dans sa *Chimie organique*, ajoute aux lois de M. Kopp les considérations suivantes :

1° Lorsque plusieurs corps sont engendrés d'une manière analogue par l'action d'un composé sur plusieurs substances distinctes, on observe une différence à peu près identique entre les points d'ébullition de ces corps et ceux des substances dont ils dérivent ; ce que l'on peut exprimer par la formule $E - e = F - f \pm \alpha$, en nommant E et F, deux générateurs des corps e et f, et α étant une constante. Ainsi :

		DIFFÉRENCE
L'alcool C^2H^6O bout à.	78°	67°.
L'éther chlorhydrique $C^2H^6O + HCl - H^2O$, bout à. .	11°	
L'acide acétique $C^2H^4O^2$ bout à.	117°	62°.
Le chlorure d'acétyle $C^2H^4O^2 + HCl - H^2O$ bout à. . .	55°	
L'alcool C^2H^6O bout à.	78°	42°.
L'éther $C^2H^6O + C^2H^6O - H^2O$ bout à.	36°	
L'alcool allylique C^3H^6O bout à	103°	40,5
L'éther allyl-éthylique $C^2H^6O + C^3H^6O - H^2O$ bout à.	62,5	

2° Lorsqu'on enlève une molécule d'eau à un composé organique, on abaisse son point d'ébullition de 100° à 110° et *vice versa* :

L'alcool amylique $C^5H^{12}O$ bout à 132° ; l'amylène C^5H^{10} bout à 35° ; différence, 97°.

On peut déduire de cette règle et de celle qui précède que la fixation de HCl élève le point d'ébullition de 44°. environ et la fixation de HBr de 73°. En effet, la fixation de H^2O élèverait le point d'ébullition de 110°, mais en substituant une molécule d'acide chlorhydrique à une molécule d'eau dans le corps oxygéné produit, on abaisserait son point d'ébullition de 66° ; le composé chloré différerait donc du composé primitif par 110-66, ou 44°. On calcule de même 73° pour l'addition de HBr, en admettant comme fait d'expérience

que la substitution de HBr à H^2O, abaisse le point d'ébullition de 37°.

3° L'abaissement du point d'ébullition par suite de l'élimination de H^2O s'applique aux composés qui sont formés par l'union de deux principes distincts. Pour trouver le point d'ébullition F de ces derniers composés, connaissant ceux E et f de leurs générateurs, on a la formule : $E + f - 120 = F$.

L'acide acétique bout à.	117° = E
L'alcool bout à..	78° = f
$E + f =$	195°
L'éther acétique bout à.	74° = F
différence $E + f - F =$. .	121°

4° D'une manière plus générale, le point d'ébullition d'un corps complexe est sensiblement égal à la somme des points d'ébullition des corps générateurs, diminuée du point d'ébullition des corps éliminés. En effet de la formule :

$$E - e = F - f \pm \alpha$$

on tire :

$$E + f - e = F \pm \alpha$$

Les lois qui précèdent sont loin d'être générales et de s'appliquer à tous les corps de la chimie organique.

On s'en convaincra en représentant graphiquement les points d'ébullition des séries homologues de la façon suivante : qu'on prenne pour abscisses les exposants n du carbone, et pour ordonnées les températures d'ébullition t des différents corps homologues pour lesquels cet exposant est 1, 2, 3, etc.; qu'on joigne par un trait continu les points ainsi déterminés, et l'on aura une ligne qui rendra manifestes les relations qui peuvent exister entre n et t. Elle sera droite, à de faibles inflexions près, pour les alcools, les acides gras et leurs éthers; elle sera visiblement courbe pour les carbures d'hydrogène C^nH^{2n}, ainsi que l'ont remarqué Favre et Silbermann, et pour les carbures C^nH^{2n+2}.

La ligne qui joint les points d'ébullition du butylène, de l'amylène, de l'hexylène, de l'œnanthylène et du caprylène n'est pas fort régulière, résultat qui tient à la diversité des sources d'où l'on tire ces produits, et par suite à la possibilité d'isoméries nombreuses. Il n'en est pas de même de la courbe des polymères, de l'amylène, composés de constitution évidemment semblable : cette courbe est représen-

tée dans l'intervalle observé par l'équation : $t = 140 + 41n - 1,3n^2 + 0,02n^3$.

La courbe des hydrures du pétrole américain C^nH^{2n+2} se confond avec la ligne précédente dans ses termes élevés.

A l'égard des glycols, on constate une inflexion remarquable ; le glycol amylénique constitue un minimum très-accusé; la courbe des hydrates des carbures C^nH^{2n} présente la même particularité, et c'est l'hydrate d'amylène qui s'éloigne le plus, par son point d'ébullition peu élevé, de l'alcool isomérique.

La même représentation graphique s'applique à des séries non homologues, à la série $C^nH^{2n+2}O^n$ par exemple, qui comprend l'esprit-de-bois, le glycol et la glycérine, alcools dont l'atomicité égale l'exposant du carbone.

La courbe correspondant à cette série est encore bien indéterminée, par l'incertitude qui existe au sujet du point d'ébullition de la glycérine ; mais elle indique clairement que l'érythrite doit bouillir (abstraction faite de la décomposition) vers 305°. En prenant pour les trois alcools cités, les points d'ébullition 65,197,277; on obtient, en effet, par l'équation $t = 119 + 210n - 26n^2$, qui représente la courbe dans ses parties connues, le nombre 305.

La planche de la page 525 manifeste encore toutes les relations qu'on a découvertes entre les points d'ébullition des alcools, de leurs éthers, etc.; c'est enfin un ensemble de renseignements souvent utiles que l'on consultera sans difficulté (*).

Chaleurs spécifiques. Nous avons dit, dans le commencement de cet ouvrage, que dans une molécule solide les divers atomes simples conservaient leur chaleur spécifique. Or, puisque le poids de chaque atome simple, par sa chaleur spécifique, donne 6,666, le produit du poids d'une molécule P, par sa chaleur spécifique C, donne n 6,666; n étant le nombre d'atomes dont elle est formée.

Connaissant la formule d'un corps, on peut donc connaître le nombre n 6,666, qui représente sa chaleur moléculaire, et, en divisant ce nombre par le poids moléculaire, on a la chaleur spécifique de la substance.

Toutefois, on n'obtiendrait par cette voie, pour les chaleurs spécifiques, que des valeurs approchées. D'ailleurs la loi de Woestyn ne s'applique pas à tous les corps.

(*) Cette table des points d'ébullition a été construite par M. Salet.

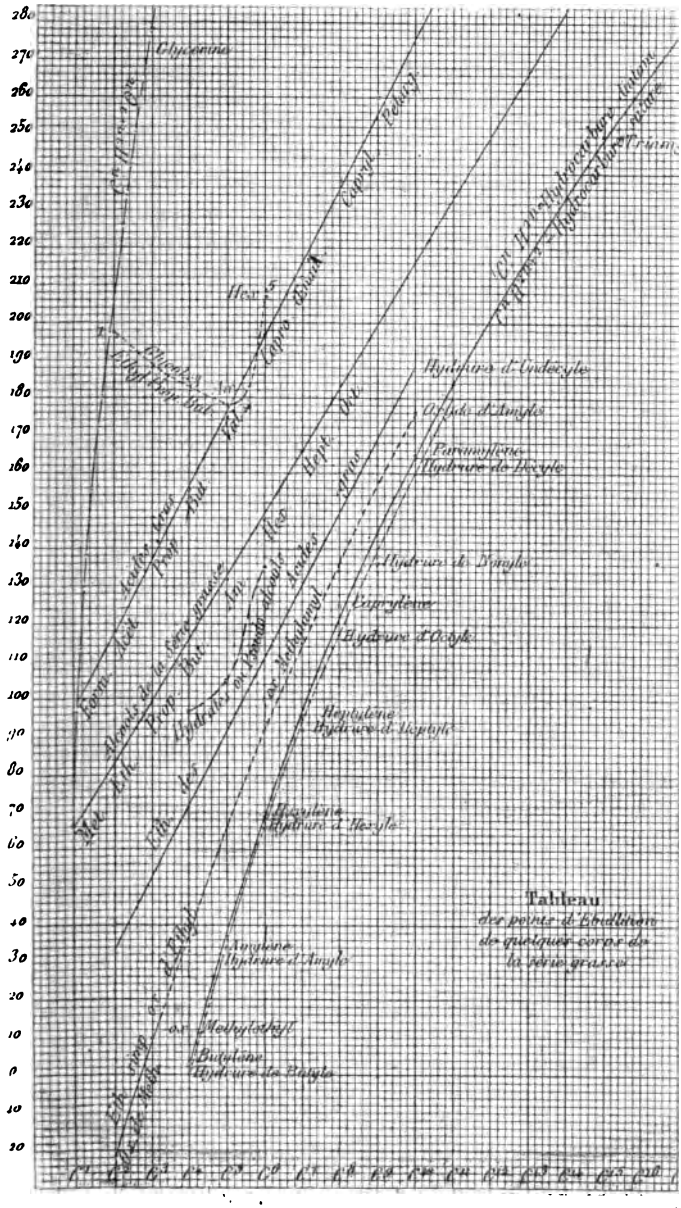


Tableau
des points d'ébullition
de quelques corps de
la série grasse
Chloroforme
Hydrure de Hexyle
Hydrure de Butyle
Propylene
Hydrure d'Amyle
Butylene
Hydrure de Butyle

Chaleur de combustion. MM. Favre et Silbermann ont déterminé les chaleurs de combustion d'un grand nombre de substances organiques. Mais jusqu'à ces derniers temps aucune tentative n'avait été faite pour appliquer les résultats de leurs belles recherches à une théorie de thermo-chimie.

Tout récemment M. Berthelot a comblé cette lacune en publiant des études de thermo-chimie qui augmentent de beaucoup l'intérêt qui s'attache aux expériences de ces savants. Nous allons résumer son travail.

Partant de l'hypothèse que dans le cas des combinaisons chimiques, les atomes des corps qui entrent en combinaison, se précipitent les uns sur les autres avec une grande vitesse, et que de leur choc résulte la chaleur dégagée dans les combinaisons, M. Berthelot croit pouvoir appliquer à la thermo-chimie les principes de la théorie mécanique de la chaleur, car, dans cette supposition, les réactions chimiques se ramènent à des phénomènes mécaniques très-compliqués. Par conséquent, il applique aux réactions chimiques les principes de la théorie mécanique de la chaleur, et admet, que, de même que pour amener un système mécanique d'un état initial à un état final, il faut une certaine somme de travail qui est indépendante de la voie par laquelle la transformation s'est effectuée; de même, on peut poser comme principe général de thermo-chimie le théorème suivant. « Lorsqu'un système de corps simples ou composés éprouve des changements chimiques ou physiques, qui le font passer à un autre état sans production d'effets mécaniques extérieurs au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système, elle est la même, quelle que soit la nature et la suite des états intermédiaires »; c'est là le principe de l'équivalent calorifique des transformations chimiques.

Pour poser ce théorème, M. Berthelot à supposé *a priori*, l'équivalence entre la quantité de chaleur dégagée ou absorbée dans une transformation chimique, et la somme des travaux moléculaires nécessaire pour les produire.

Il en déduit que :

1° La chaleur absorbée dans la décomposition d'un corps est égale à la chaleur dégagée dans sa formation, pourvu que l'état initial et final soient identiques;

2° La quantité de chaleur dégagée dans une suite de transformations égale la somme des quantités dégagées dans chaque transformation, les corps étant ramenés à des états identiques;

3° La différence entre la quantité de chaleur dégagée dans deux séries de transformations partant de deux états distincts pour arriver au même état final est égale à celle qui est dégagée ou absorbée, en passant de l'un des états initiaux à l'autre;

4° Si un corps *a* dégage de la chaleur en s'unissant à *b* pour former *ab*, et si *ab* cède ensuite *a* à un troisième corps *c* pour former *ac*, la quantité de chaleur dégagée dans cette réaction est plus petite que celle qui se dégage dans la formation directe du composé *ac*, et cela de la quantité de chaleur dégagée dans la combinaison *ab*. Dans un cas, en effet, nous partons de l'état initial *ab* pour aboutir à *ac*, et dans l'autre de l'état *a* et de l'état *c* pour aboutir à *ac* ; par conséquent, conformément au troisième principe posé, la quantité de chaleur doit être moindre de la quantité de chaleur nécessaire pour produire l'état initial *ab*.

M. Berthelot fait l'étude du phénomène. La chaleur de combinaison doit être en raison des effets mécaniques extérieurs produits dans la réaction, par exemple, elle doit être différente dans les quatre cas qu'il cite :

1° Nous prenons deux gaz sous pression atmosphérique; nous les mélangeons dans un réservoir où ils se combinent sans explosion;

2° La combinaison se fait dans le réservoir avec explosion;

3° La combinaison se fait dans un récipient dans lequel les gaz ont été comprimés, mais sans explosion;

4° On peut mélanger et comprimer les gaz et les lancer dans l'atmosphère en enflammant le jet gazeux.

La première de ces conditions est la condition normale, il n'y à pas de travail extérieur produit et la chaleur dégagée correspond entièrement à la force de combinaison chimique des deux gaz, elle la représente. Dans la cas de l'explosion, il y a effet mécanique, par conséquent chaleur absorbée, et la chaleur totale dégagée est moindre que dans le premier cas. Le troisième cas doit donner, d'après des considérations théoriques, la même chaleur que le premier. Dans le quatrième cas, la force vive des jets de gaz comprimés et lancés dans l'atmosphère, se trouve détruite, c'est-à-dire transformée en chaleur qui devra s'ajouter à la chaleur de combinaison proprement dite; toutefois, cet effet peut être compensé, car les molécules des gaz communiquent leur force vive aux molécules de l'air, ce qui exige une dépense de force vive.

C'est dans ces dernières conditions que l'on a déterminé la cha-

leur de combustion des gaz, mais l'erreur indiquée est négligeable vu que la vitesse d'arrivée du gaz dans le calorimètre est très-petite. On peut donc dire que, dans toutes les données d'expériences citées plus bas pour les chaleurs de combinaison des gaz, il n'y a pas eu de travail appréciable qui ait accompagné cette combinaison. Après avoir éliminé de cette manière le travail extérieur, M. Berthelot passe à l'étude de l'influence de la température sur la chaleur de combinaison. La quantité de chaleur dégagée dans une combinaison varie avec la température à laquelle la combinaison s'est faite.

Cette variation est exprimée par une formule que M. Berthelot expose de la manière suivante :

Soit Q_t la chaleur dégagée, lorsque la combinaison est faite à une température t.

Soit U la chaleur nécessaire pour porter le système initial sans combinaison chimique de t à T, cette chaleur est absorbée par le système. Soit Q_T, la chaleur de combinaison du système ainsi échauffé préalablement à T, enfin soit V la quantité de chaleur qui se dégagerait si l'on ramenait les produits de la réaction sans changement chimique de T à t. Les états initiaux et finaux étant les mêmes dans les deux cas, c'est-à-dire quand la combinaison a été directement effectuée à t, et quand le système a été préalablement échauffé à T, et après réaction ramené par refroidissement à t, nous aurons donc :

$$Q_t = Q_T - U + V, \text{ et de là } Q_T = Q_t + U - V$$

$(U - V)$ représente la variation de la chaleur de combinaison, avec la température.

Mais $U = u_1 + u_2 + u_3 \ldots$ qui se rapportent à chacun des corps simples ou composés qui forment le système initial ; de même $V = v_1 + v_2 + v_3 + \ldots$ Ces valeurs se décomposent en chaleur absorbée sans changement d'état par le simple changement de température, et chaleur absorbée avec changement d'état. La première de ces valeurs s'obtient en multipliant la chaleur spécifique moyenne de chacun des corps par les intervalles de température correspondants t, et par le poids dudit corps mis en expérience. Le second terme se compose des chaleurs moléculaires de fusion ou de vaporisation (chaleurs de fusion et vaporisation multiplié par le poids moléculaire de chaque corps). Dans le cas où les corps n'éprouvent pas de changement d'état, la formule pour la chaleur de combinaison est

$$Q_T = Q_t + [\Sigma c - \Sigma c_1](T - t).$$

Σc étant la somme des chaleurs spécifiques moyennes du corps primitif pour l'intervalle de t que l'on considère et Σc_1, la même somme pour le système final. Il est clair que dans ce cas, la chaleur de combinaison croîtra avec la température, quand Σc l'emportera sur Σc_1.

Dans le cas où les corps composants et le composé possèdent tous le même état solide, liquide ou gazeux, par exemple, H^2 et O formant H^2O au-dessus de 100°, amylène et eau formant de l'alcool amylique, ou bien S et Pb formant du sulfure de plomb, l'expérience prouve que la somme des chaleurs spécifiques des composants est souvent supérieure à celle du composé, et par conséquent, la chaleur de combinaison ira en croissant pour l'intervalle de t, dans lequel cette condition est réalisée.

Si pendant un intervalle de temps, t qui ne correspond à aucun changement d'état, il arrive que Σc_1 diffère peu de Σc, et que la chaleur de combinaison soit très-grande, la correction $[\Sigma c - \Sigma c_1](T - t)$ peut être négligeable.

Mais il en est autrement quand il y a changement d'état, soit $f_1, f_2 \ldots$, les chaleurs moléculaires de fusion des corps du système initial; $f'_1, f'_2 \ldots$, les valeurs correspondantes pour les corps du système final; $\varphi_1, \varphi_2 \ldots$, les chaleurs de vaporisation des corps du système initial; $\varphi'_1, \varphi'_2 \ldots$ La même valeur pour les corps du système final; soient t_1, t_2, $t_3 \ldots t_\alpha$, les températures correspondantes à ces fusions et à ces vaporisations rangées en ordre croissant de t à T.

Soient c et c_1, les chaleurs spécifiques moyennes dans l'intervalle de t à t_1, c' et c'_1 dans l'intervalle de t_1 à t_2, $c^{(\alpha)}$ et $c_1^{(\alpha)}$ dans l'intervalle t_α à T.

En introduisant ces valeurs dans la formule primitive, on donne la forme suivante à U et V :

$$U = \Sigma c(t_1 - t) + \Sigma c'(t_2 - t_1) + \ldots + \Sigma c^\alpha(T - t_\alpha) + \Sigma f + \Sigma \varphi.$$

$$V = \Sigma c_1(t_1 - t) + \Sigma c'_1(t_2 - t_1) + \ldots + \Sigma c_1^\alpha(T - t_\alpha) + \Sigma f' + \Sigma \varphi'$$

et la formule générale devient :

$$Q_T = Q_t + (\Sigma c - \Sigma c_1)(t_1 - t) + \ldots + (\Sigma c^\alpha - \Sigma c_1^\alpha)(T - t_\alpha) + \Sigma f + \Sigma \varphi - \Sigma f' - \Sigma \varphi'.$$

On peut négliger le terme $(\Sigma c - \Sigma c_1)(t_1 - t)$, quand la chaleur de combinaison est très-grande, et que l'on se contente d'une première approximation; la formule simplifiée sera dans ce cas, $Q_T = Q_t + \Sigma f + \Sigma \varphi - \Sigma f' - \Sigma \varphi'$.

Dans quelques cas, la chaleur moléculaire de fusion étant beaucoup plus faible que celle de vaporisation, et peut être négligée comparativement à cette dernière ; il ne sera nécessaire que de tenir compte de la chaleur de vaporisation.

Ici, nouvelle simplification, M. Berthelot, en se fondant sur les chiffres donnés par M. Regnault, dit que la chaleur nécessaire pour convertir en deux volumes de vapeur, une molécule d'un grand nombre de corps oscille entre 6000 et 11000 calories, et que l'on peut adopter comme moyenne le nombre de 8000 calories. En se contentant de cette moyenne, on calcule la chaleur de combinaison à une température plus élevée que celle à laquelle elle a été trouvée par l'expérience, comme première approximation, par la formule suivante : soit n et n' les nombres des atomes des corps du système initial et final qui deviennent gazeux, on a $Q_T = Q_t + (n - n')\ 8000$. Quand $n = n'$, $Q_T = Q_t$ les chaleurs de combinaisons sont égales entre elles aux différentes températures, c'est ce qui arrive dans la formation de l'alcool avec l'eau et le gaz oléfiant entre 0° et 200°, $C^2H^4 + H^2O = C^2H^6O$.

Dans le premier terme, deux volumes d'eau deviennent gazeux entre 0° et 200° ; et dans le second terme, deux volumes d'alcool deviennent également gazeux en passant entre 0° 200° ; n est donc égal à n', et les quantités de chaleurs dégagées dans cette réaction seront les mêmes aux différentes températures entre 0° et 200°.

Nous voyons par conséquent que les chaleurs dégagées dans les combinaisons chimiques ne sont pas généralement constantes : elles varient avec l'état physique des corps, et la température ; ces quantités ne sont comparables que quand les corps se trouvent dans les mêmes conditions. On ne peut comparer la chaleur de combinaison de Cl, et H gazeux pour former HCl gazeux, avec la chaleur de combinaison de I solide avec H gazeux pour former HI gazeux. Avant de faire la comparaison, il faut ramener les corps à des conditions auxquelles cette comparaison soit possible. M. Berthelot croit y arriver par une élévation suffisante de température, à laquelle les corps qui entrent en combinaison, et le produit de cette combinaison, se rapprochent de l'état de gaz parfait. La chaleur spécifique moléculaire des gaz simples rapportés aux formules H^2, N^2, O^2, et à deux volumes est la même et égale 6,85. Les gaz composés, se rapprochant de l'état de gaz parfaits, possèdent également des chaleurs spécifiques égales à la somme de celles des gaz simples qui les composent. A partir de la

température où un gaz est arrivé à l'état de gaz parfait, sa chaleur moléculaire doit devenir indépendante de la température et égale à la somme des chaleurs moléculaires des gaz composants, $\Sigma c = \Sigma c'_1$, et la formule générale deviendra $Q_T = Q_t$, parce que, dans la formule $Q_T = Q_t + U - V$, U sera devenu égal à V. M. Berthelot appelle « chaleur atomique (moléculaire) de combinaison, » la chaleur dégagée à la température, à laquelle les composants et les composés peuvent être regardés comme des gaz parfaits, et à laquelle cette chaleur est indépendante d'un nouvel accroissement de température.

Il suit de ce qui a été dit, que la chaleur de combinaison dégagée ou absorbée dans une réaction chimique se réduit à deux termes :

α. La chaleur moléculaire de combinaison provenant du seul effet des affinités chimiques mises en jeu dans des conditions comparables, c'est-à-dire quand les corps sont à l'état de gaz parfaits.

β. La chaleur provenant de changements d'état, de chaleur spécifique, ou de modifications physiques des corps. Cette seconde cause fait que les quantités de chaleurs dégagées ou absorbées dans une seule et même réaction varient suivant les circonstances.

Il faut évidemment ramener aux chaleurs moléculaires de combinaison la chaleur que l'on veut comparer dans les réactions chimiques. Malheureusement cette chaleur ne peut être que rarement déterminée, et représente une définition idéale toutes les fois que les corps qui entrent en réaction, ne peuvent sans décomposition exister à l'état de gaz parfaits. Un autre moyen de ramener les corps qui entrent en réaction à un état comparable, c'est de produire un abaissement de température tel que tous les corps prennent l'état solide; l'équation reviendrait dans ce cas à $Q_t = Q_T + (\Sigma c_1 - \Sigma c)(T - t)$, et on peut admettre comme approximation, dans le cas de dégagement considérable de chaleur, que les chaleurs spécifiques varient peu, et que, par conséquent, toutes les fois que les corps mis en réaction sont solides dans le système final et initial, les réactions chimiques peuvent être regardées comme comparables. Les comparaisons seraient tout à fait rigoureuses, si le 0 absolu pouvait être réalisé; c'est là un état limite tout aussi important que l'état de gaz parfait, mais impossible à réaliser, même d'une manière approximative dans nos expériences.

Mais en dehors de ces cas, où les réactions sont comparables pour tous les corps, il y a des groupes de corps, de fonctions chimiques analogues qui, dans le cas de réactions analogues exécutées dans

les mêmes conditions, donnent des dégagements de chaleurs comparables entre elles, et pour les groupes en question. La formation des sels solubles à l'aide d'acides et de bases solubles en est un exemple; MM. Favre et Silbermann ont montré que ces quantités de chaleur diffèrent peu pour les différents acides et bases, quand ils sont dissous de manière à ce qu'une nouvelle quantité d'eau ajoutée à la dissolution ne produise plus de dégagement de chaleur; dans ces conditions de désagrégation moléculaire, les différences entre le gaz ammoniac, la baryte caustique et la potasse, par exemple, disparaissent, et les corps ainsi dissous se trouvent ramenés à des états presque comparables.

Mais les quantités de chaleur dégagées dans la formation des sels ainsi dissous est très-différente de la chaleur de combinaison moléculaire correspondant à leur formation dans les conditions ordinaires, et nous ne connaissons actuellement rien sur le rapport qu'il y a entre ces deux quantités de chaleur. Dans son second mémoire, M. Berthelot, applique les considérations théoriques que nous avons exposées d'une manière abrégée au calcul des quantités de chaleur dégagées dans la formation de composés organiques. Comme la formation des corps organiques se fait généralement d'une manière trop lente pour qu'il soit possible de mesurer d'une manière directe la quantité de chaleur dégagée dans ces réactions, il a fallu prendre pour cela un moyen détourné. M. Berthelot explique par un exemple la méthode dont il s'est servi pour calculer ces quantités de chaleur en utilisant pour cela les chaleurs de combustion trouvées par les expériences de Dulong, Andrews, Favre, Silbermann, restées jusqu'à présent sans valeur théorique. Supposons que nous ayons à calculer la chaleur dégagée dans la formation du gaz des marais.

$C + H^4 = CH^4$. Cette quantité de chaleur peut être calculée quand on connaît la chaleur de combustion du carbone, de H et enfin du gaz des marais, nombres que nous ont donnés les expériences de MM. Favre et Silbermann.

Prenons C, H^4, O^4 à 0° et à l'état que nous connaissons à ces corps. On peut changer ce système en $2H^2O$ et CO^2 de deux manières différentes : *a* on combine directement C à O^2 et H^4 à O^2 pour former CO^2 et $2H^2O$. Les chaleurs de combustion moléculaire (l'expérience directe nous les donne rapportées à l'unité de poids et nous les multiplierons par les poids moléculaires des corps mis en réaction) sont

faciles à calculer. Nous trouvons par ce calcul que dans cette combustion exécutée à 0°, il se dégage 232000 calories. *b*. Nous formons avec C et H^4, le gaz des marais, ce qui est accompagné du dégagement d'une quantité de chaleur que nous ne pouvons mesurer directement, vu les conditions de la réaction, et que nous nommons x.

Le gaz CH^4 ainsi formé, nous le combinons à O^4 par la réaction $CH^4 + O^4 = CO^2 + 2H^2O$, et nous mesurons la chaleur dégagée dans cette combustion ; elle est égale à 210000 calories. Dans les deux cas, nous sommes partis du même système initial C, H^4, O^4 pour aboutir au même système final $CO^2 + 2H^2O$; les quantités de chaleur dégagées dans les deux réactions doivent donc être égales entre elles. Dans la formation directe de CO^2 et $2H^2O$, nous avons vu qu'il s'était dégagé 232000 calories; dans le second cas il a été dégagé x calories lors de la formation de CH^4 et 210000 calories dans la combustion de CH^4 pour former $CO^2 + 2H^2O$. Nous avons par conséquent 232000 cal. $= x + 210000$ cal. et $x = 232000 - 210000 = 32000$ calories.

M. Berthelot formule la loi déduite de ces considérations, et dont il s'est servi dans tous ses calculs, en disant que la différence entre la chaleur de combustion de deux systèmes équivalents, est égale à la quantité de chaleur dégagée ou absorbée lorsque l'un des systèmes se transforme dans l'autre. Nous résumons sommairement les résultats auxquels M. Berthelot a été amené par l'application de cette loi, sans entrer dans le détails des calculs.

Dans le cas de l'oxydation graduelle d'un même corps, avec formation de termes successifs renfermant le même nombre d'atomes de C, les quantités de chaleur dégagées sont sensiblement proportionnelles au nombre d'atomes de O consommés. Pour l'oxydation de C^2H^6O, et sa transformation successive en aldéhyde, acide acétique, acide oxalique, le nombre de calories correspondant à la consommation de chaque O, est à peu près égale à 54000. Pour l'alcool méthylique, ce sera 50000, nombre différent du précédent.

Dans les séries homologues, les quantités de chaleur dégagées par la fixation de O^2, vont en croissant à mesure que l'équivalent s'élève.

L'étude d'isomérie peut beaucoup gagner à la considération des phénomènes thermo-chimiques. Toute transformation d'un corps dans un corps isomère est accompagnée d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur, nous en voyons un exemple dans le soufre.

On peut reconnaître *a priori*, que la somme des travaux, tant po-

sitifs que négatifs, nécessaires pour transformer un corps, dans ses isomères ne sont égales à 0 que dans les cas exceptionnels, et que, comme règle générale, ils nécessiteront un dégagement ou bien une absorption de chaleur. Quelques données que M. Berthelot a recueillies à ce sujet, confirment ce qu'il avance. La chaleur de combustion des hydrocarbures $C^{10}H^{16}$ sera pour

Essence de citron	1490000
— de térébenthine . .	1475000
Térébène	1450000

Les deux premiers hydrocarbures sont doués du pouvoir rotatoire dont le dernier est privé, la perte de ce pouvoir rotatoire amène un certain dégagement de chaleur correspondant à un travail moléculaire qui a amené cette perte. L'expérience confirme ce fait; quand on traite le térébène avec de l'acide sulfurique, il perd ses propriétés rotatoires et dégage une quantité considérable de chaleur; du reste, cette réaction n'est pas très-nette, car elle est accompagnée de la formation de produits polymères.

Les polymères offrent également des phénomènes intéressants. La transformation d'un corps dans son polymère est accompagnée d'un dégagement de chaleur. Ceci se retrouve, par exemple, lorsque le térébène est transformé en ditérébène. On remarque en même temps que le point d'ébullition et la densité augmentent; seule la chaleur spécifique reste invariable.

La comparaison des corps métamères de fonction différente est fort intéressante. L'acide formique peut avec l'alcool méthylique donner deux composés isomères différents : l'éther méthyl-formique et l'acide acétique; le premier par union directe, et le second par l'intermédiaire du cyanure de méthyle.

La chaleur de combustion du formiate de méthyle est égale à 252000, et celle de l'acide acétique à 210000 calories. M. Berthelot en conclut que la transformation du formiate de méthyle en acide acétique serait accompagnée d'un dégagement de 42000 calories. Mais c'est un fait reconnu, qu'un dégagement de chaleur considérable, accompagné d'un changement de propriétés physiques, correspond à une combinaison plus intime des éléments composants. En effet, dans le cas en question, l'éther méthyl-formique peut être aisément transformé en acide formique et alcool méthylique, tandis que l'acide acétique présente une beaucoup plus grande stabilité. M. Berthelot en conclut que l'acide acétique est un principe uni-

taire, et l'éther formique un principe secondaire, en comprenant sous la première dénomination les combinaisons plus stables et plus intimes que celles auxquelles il applique la seconde dénomination. Le même fait s'observe pour les éthers formiques de tous les alcools comparés aux acides qui leurs sont isomères, ainsi que généralement pour les acides $C^nH^{2n}O$ comparés aux éthers isomères.

Par exemple : L'acide butyrique dégage en brûlant 497000 calories, l'éther acétique 553000 calories.

Acide caproïque.. . . .	812000
Ether méthyl-valérique.	856000

Généralement, plus une combinaison est stable, plus la chaleur dégagée dans la formation est grande. Le composé formé dans ces conditions a une densité et un point d'ébullition supérieurs à celui de son isomère.

M. Berthelot observe avec raison que les transformations réciproques des corps isomères se rattachent aux notions les plus générales de mécanique chimique; il se dégage de la chaleur : 1° lorsque plusieurs molécules se réunissent pour former un polymère; 2° lorsqu'un composé secondaire se transforme en un composé unitaire. En dernier lieu, M. Berthelot applique les principes que nous venons d'énoncer à l'étude de la formation des différentes séries de corps organiques, étude du plus haut intérêt, dans laquelle les limites de cet ouvrage ne nous permettent naturellement pas de le suivre.

Volume atomique. On a donné le nom de volume atomique au quotient du poids atomique d'un corps par sa densité. Il est évident que s'il n'y avait aucun vide entre les atomes, on aurait ainsi le volume de l'atome lui-même. En réalité, il n'en est pas ainsi, puisque les corps renferment des vides considérables ; mais comme le vide qui existe autour des atomes de même nature est constant dans les mêmes conditions, le quotient dont nous parlons exprime encore une relation constante; il représente la portion de l'espace occupé par un atome donné, en y comprenant le vide qui entoure toujours cet atome.

En comprenant ainsi le volume atomique, on peut aisément comprendre qu'un même corps ait des volumes atomiques différents, suivant les combinaisons dans lesquelles il entre et la place qu'il y occupe. Il est, en effet, parfaitement concevable que les atomes d'oxygène, je suppose, soient plus ou moins éloignés entre eux et plus ou moins éloignés des atomes des autres corps, suivant le rôle qu'ils jouent dans les composés.

Aujourd'hui que les mots atomes et molécules ont reçu des acceptions bien distinctes, il est nécessaire aussi de distinguer le volume atomique du volume moléculaire, ce dernier étant le quotient, non plus du poids atomique, mais du poids moléculaire par la densité.

Pour comparer entre eux les volumes moléculaires des divers composés, il faut autant que possible prendre les corps dans des conditions semblables. Lorsqu'il s'agit des liquides, on doit les rapporter à des températures où ils aient la même tension de vapeur, c'est-à-dire au point d'ébullition.

Pour déterminer le volume moléculaire d'un liquide il faut donc connaître : 1° son point d'ébullition ; 2° sa densité à une basse température ; 3° son coefficient de dilatation, depuis la température où sa densité a été déterminée, jusqu'à celle où il bout.

M. Kopp a déterminé les volumes moléculaires d'un grand nombre de substances organiques en les rapportant tous à celui de l'eau $= \frac{18}{1} = 18$; il a reconnu : 1° que les volumes moléculaires des composés homologues différant par n CH^2, diffèrent entre eux par n fois une constante qui est égale, terme moyen, à 22 ;

2° Que les volumes moléculaires des composés isomères sont identiques (au moins lorsque ces isomères peuvent être dérivés du même type) ;

3° Que le remplacement de H^2 par O ne paraît pas modifier le volume moléculaire ;

4° Que la substitution de C à H^2 dans une combinaison ne donne lieu à aucun changement dans le volume moléculaire.

Partant des données qui précèdent, M. Kopp a calculé les volumes atomiques de l'oxygène, de l'hydrogène et du carbone dans les combinaisons.

De ce fait que la substitution de C à H^2 ne fait pas varier le volume moléculaire, il a tiré la conclusion que C occupe le même espace que H^2.

Sachant, d'ailleurs, que le volume spécifique de CH^2 est 22, il en a conclu que le volume atomique de C est $\frac{22}{2} = 11$, et le volume atomique de H $\frac{22}{2+2} = 5,5$.

Puis, il a cherché le volume atomique de l'oxygène de substitution, en comparant le volume moléculaire d'une aldéhyde ou d'une acétone à celui de l'hydrocarbure correspondant. Ainsi, si du volume mol-

culaire de l'aldéhyde $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}$(56,0—56,9), on soustrait le volume moléculaire de l'éthylène C^2H^4 (44), il reste pour le volume occupé par l'oxygène 56—44=12.

En calculant de même le volume atomique de l'oxygène de substitution à l'aide de beaucoup de corps, il a trouvé des valeurs qui oscillent entre 12,0 et 12,9; il a pris pour terme moyen le nombre 12,2.

Pour déterminer le volume atomique de l'oxygène typique il a retranché 11, c'est-à-dire le volume atomique de H^2, du nombre 18,8, qui représente le volume moléculaire de l'eau bouillante. La différence 7,8 représente le volume atomique de l'oxygène typique.

A l'aide de ces nombres, M. Kopp parvient à calculer le volume moléculaire d'une combinaison organique non azotée $C^aH^b(O)^cO^d$ en multipliant les exposants *a*, *b*, *c*, *d* par les volumes atomiques respectifs des corps dont ils surmontent les symboles. Ainsi, l'on aura : $a\times11+b\times5,5+c\times12,2+d\times7,8=V$; V étant le volume moléculaire du composé.

$(O)^c$ représente l'oxygène de substitution et O^d l'oxygène typique.

Gerhardt reprochait à ce calcul d'être arbitraire, un même corps pouvant posséder plusieurs formules rationnelles; mais si l'on peut, en effet, faire varier les formules rationnelles d'un corps pour en exprimer clairement les réactions, on ne peut faire que l'oxygène d'addition devienne oxygène de substitution et *vice versa*. Or, dès aujourd'hui, pour un grand nombre de corps (acides et alcools), nous savons distinguer sûrement l'oxygène ajouté de l'oxygène substitué.

Pour d'autres corps la distinction est moins facile à établir, mais de ce que la formule de M. Kopp ne pourrait être appliquée qu'aux composés les mieux connus, ce ne serait pas une raison pour la rejeter; ce serait une raison, bien plutôt, pour la faire servir à déterminer ce qui est ou n'est pas oxygène typique dans les corps pour lesquels cette question est encore litigieuse.

Il est clair que connaissant le volume moléculaire d'un corps on peut en déduire sa densité; en effet, si $V=\frac{P}{D}$, $D=\frac{P}{V}$, on pourrait aussi s'aider du volume moléculaire pour fixer le poids moléculaire; on a, en effet : $VD=P$.

Indices de réfraction. Landolt (*) a déterminé, par des mé-

(*) Poggendorf's *Annalen*, CXXII, p. 545, et CXXIII, p. 595, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, IV supplément, Band I.

thodes très-précises, les indices de réfraction et la densité d'un grand nombre de corps, relativement aux trois raies $\mu\alpha$, $\mu\beta$ et $\mu\gamma$ du spectre de l'hydrogène; il a calculé en outre les valeurs $\frac{n-1}{d}$ où n est l'indice de réfraction, et d la densité prise à la même température que cet indice; et la valeur $\frac{n-1}{d}$ P où P représente le poids moléculaire de la substance. Il nomme cette dernière valeur équivalent de réfraction. Quant à la première, il l'emploie de préférence à celle de Schrauff $\frac{n^2-1}{d}$ à laquelle a été donné le nom de pouvoir réfringent.

Les substances sur lesquelles il a opéré sont : L'eau, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérique, l'acide caproïque, l'acide œnanthylique, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool propylique, l'alcool butylique, l'alcool amylique, l'acétate de méthyle, le formiate d'éthyle, l'acétate d'éthyle, le butyrate de méthyle, le valérate de méthyle, le butyrate d'éthyle, le formiate d'amyle, le valérate d'éthyle, l'acétate d'amyle, le valérate d'amyle, l'aldéhyde, le valéral, l'acétone, l'oxyde d'éthyle, l'anhydride acétique, le glycol éthylénique, le diacétate d'éthylène, la glycérine, l'acide lactique, le phénol, l'essence d'amandes amères, l'aldéhyde salicylique, le salicylate de méthyle, le benzoate de méthyle et le benzoate d'éthyle.

La première question que se soit posée Landolt est celle-ci : Le groupement des atomes dans les molécules exerce-t-il une influence sur le pouvoir réfringent, ou ce dernier dépend-il uniquement de la composition centésimale, et est-il tout à fait indépendant de la constitution intime du corps?

Déjà Beckerel, Cahours, Deville et Delf avaient trouvé que des corps métamères, ayant des densités très-voisines, ont aussi des indices de réfraction à peu près égaux. Schrauff avait été plus loin et avait remarqué que le pouvoir réfringent des corps métamères ou polymères calculé d'après la formule $\frac{n^2-1}{d}$ est égal pour tous les corps d'un même groupe, d'où il concluait que la composition centésimale, seule, exerce une influence sur cette valeur. Mais Dale et Gladstone avaient trouvé plus tard que pour plusieurs corps isomères du groupe benzoïque, et pour plusieurs hydro-carbures poly-

mères répondant à la formule générale nC^3H^4, les valeurs $\frac{n-1}{d}$ étaient exprimées par des nombres souvent identiques, mais souvent aussi fort éloignés; ils en concluaient contrairement à l'opinion des auteurs précédemment cités, que suivant les cas l'isomérie influe ou n'influe pas sur le pouvoir réfringent. Toutefois, les expériences sur lesquelles on s'appuyait n'étaient pas suffisantes pour établir les conclusions qu'on en déduisait. On ignorait, en effet, si les différences observées ne provenaient pas d'erreurs d'observations ou d'impuretés contenues dans les substances sur lesquelles on avait opéré.

Afin d'éliminer cette dernière cause d'erreur dans ses expériences, Landolt a opéré sur des substances obtenues par des modes de préparation différents, et a toujours trouvé que, quand la purification était bien faite, les différences, observées entre les diverses valeurs du pouvoir réfringent, ne dépassent pas 0,004.

La table ci-dessous contient le résultat de ses recherches sur les corps métamères et polymères. P y indique le poids moléculaire.

CORPS MÉTAMÈRES

FORMULES	NOMS DES CORPS	DENSITÉ = d	INDICE DE RÉFRACTION $\mu_\alpha = n$	POUVOIR RÉFRINGENT $\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	ÉQUIVALENT DE RÉFRACTION $\frac{\mu_\alpha - 1}{d} P$
$C^3H^6O^2$	Acide propionique. . . .	0,9963	1,3846	0,3860	28,57
P = 74	Acétate de méthyle. . .	0,9055	1,3592	0,3967	29,36
	Formiate d'éthyle.	0,9078	1,3580	0,3944	29,18
$C^4H^8O^2$	Acide butyrique..	0,9610	1,3955	0,4116	36,22
P = 88	Acétate d'éthyle.	0,9021	1,3707	0,4110	36,17
$C^5H^{10}O^2$	Acide valérique..	0,9515	1,4022	0,4519	44,05
P = 102	Butyrate de méthyle. . .	0,8976	1,3869	0,4311	43,97
$C^6H^{12}O^2$	Acide caproïque.	0,9252	1,4116	0,4449	51,61
P = 116	Valérate de méthyle. . .	0,8809	1,3927	0,4458	51,71
	Butyrate d'éthyle.	0,8906	1,3940	0,4424	51,32
	Formiate d'amyle.. . . .	0,8816	1,3939	0,4491	52,09
$C^7H^{14}O^2$	Acide œnanthylique.. . .	0,9175	1,4192	0,4569	59,40
P = 130	Valérate d'éthyle.	0,8674	1,3950	0,4554	59,20
	Acétate d'amyle.	0,8574	1,4017	0,4685	60,90
$C^4H^{10}O$	Alcool butylique.	0,8074	1,3940	0,4879	36,11
P = 74	Oxyde d'éthyle.	0,7166	1,3511	0,4900	36,26

CORPS POLYMÈRES

FORMULES	NOMS DES CORPS	DENSITÉ $= d$	INDICE DE RÉFRACTION $\mu\alpha = n$	POUVOIR RÉFRINGENT $\frac{\mu\alpha - 1}{d}$	ÉQUIVALENT DE RÉFRACTION $\frac{\mu\alpha - 1}{d}$ P
$C^2H^4O = 44$	Aldéhyde.	0,7810	1,3298	0,4222	18,58
$C^4H^8O^2 = 88$	Acide butyrique. . .	0,9610	1,3955	0,4116	36,22
$C^3H^6O = 58$	Acétone.	0,7931	1,3572	0,4503	26,12
$C^6H^{12}O^2 = 116$	Acide caproïque. . . .	0,9252	1,4116	0,4449	51,61
$C^5H^{10}O = 86$	Valéral.	0,7995	1,3861	0,4830	41,54
$C^{10}H^{20}O^2 = 172$	Valérate d'amyle. . .	0,8581	1,4098	0,4775	82,14

On voit à l'inspection de cette table que les corps métamères, quoique offrant des différences notables dans leur indice de réfraction $\mu\alpha$, et dans leur densité d, en offrent très-peu dans leur pouvoir réfringent $\frac{n-1}{d}$ et dans leur équivalent de réfraction $\frac{n-1}{d}$ P. Toutefois, si légères qu'elles soient ces différences dépassent celles que l'on pourrait attribuer à de simples erreurs d'observation, et les dépassent même notablement lorsqu'on opère sur des corps difficiles à purifier comme les éthers composés. Le groupement moléculaire exerce donc une influence sur le pouvoir réfringent des corps, mais cette influence est à peine appréciable.

Quant aux corps polymères, leur densité et leur indice de réfraction croissent lorsque la molécule devient double, mais la valeur $\frac{\mu\alpha - 1}{d}$ diminue un peu dans les mêmes conditions, d'où il résulte que les équivalents de réfraction $\frac{\mu\alpha - 1}{d}$ P, ne sont pas des multiples exacts les uns des autres. En dehors des observations sur les corps isomères qui précèdent, Landolt a fait d'autres expériences pour déterminer l'influence de la structure atomique sur le pouvoir réfringent.

La structure atomique des mélanges peut être considérée comme nulle, et l'on peut obtenir facilement des mélanges qui présentent la

même composition centésimale, qu'un composé défini donné. Dans les séries homologues on prépare facilement de pareils mélanges en réunissant deux termes de la série placés l'un au-dessus, l'autre au-dessous de celui dont on veut imiter la composition. Ainsi en mêlant :

Une molécule d'acide acétique	avec une molécule d'acide butyrique	on obtient un mélange qui a la composition de l'acide propionique
$C^2H^4O^2$	$C^4H^8O^2$	$2(C^3H^6O^2)$
deux d'éthyl-alcool	une d'amyl-alcool	du propyl-alcool
$2(C^2H^6O)$	$C^5H^{12}O$	$3(C^3H^8O)$
trois d'alcool méthylique	une d'amyl-alcool	de l'éthyl-alcool
$3(CH^4O)$	$C^5H^{12}O$	$4(C^2H^6O)$
une d'éthyl-alcool	deux d'amyl-alcool	du butyl-alcool
C^2H^6O	$2C^5H^{12}O$	$3(C^4H^{10}O)$

Landolt a aussi préparé des liquides qui présentent la même composition centésimale que la glycérine en mêlant :

Une molécule d'acide propionique		avec 1 molécule d'eau.		Composition de la glycérine
$C^3H^6O^2$	+	H^2O	=	$C^3H^8O^3$
une d'éthyl-alcool		une d'acide formique.		
C^2H^6O	+	CH^2O^2	=	$C^3H^8O^3$
une de méthyl-alcool		avec une d'acide acétique.		
CH^4O	+	$C^2H^4O^2$	=	$C^3H^8O^3$

Enfin, en mélangeant des quantités équivalentes d'essence d'amandes amères et d'acide formique; il a obtenu un liquide qui a la même composition centésimale que le salycilate de méthyle $C^8H^8O^3$.

Les résultats de ses recherches sur ces corps sont consignés dans la table suivante, ou $\mu\alpha$, $\mu\beta$ et $\mu\gamma$ indiquent les indices de réfraction, pris vis-à-vis des trois lignes du spectre de l'hydrogène.

NOMS DES CORPS	d	$\mu\alpha$	$\mu\beta$	$\mu\gamma$	$\frac{\mu\alpha-1}{d}$	$P\frac{\mu\alpha-1}{d}$
1 mol. d'acide acétique .	1,0514	1,3699	1,3765	1,3802	1,3802	
1 mol. d'acide butyrique.	0,9610	1,3955	1,4025	1,4065		
Mélange.	0,9930	1,3851	1,3918	1,3956	0,3878	28,69
Acide propionique. . .	0,9963	1,3846	1,3913	1,3951	0,3860	28,57
3moléc. de méthyl-alcool.	0,7964	1,3279	1,3332	1,3362		
1 moléc. d'amyl-alcool. .	0,8135	1,4057	1,4128	1,4169		
Mélange.	0,8038	1,3640	1,3700	1,3735	0,4528	20,85
Ethyl-alcool.	0,8011	1,3605	1,3667	1,3700	0,4501	20,70
2 moléc. d'éthyl-alcool. .	0,8011	1,3605	1,3667	1,3700		
1 moléc. d'amyl-alcool. .	0,8135	1,4057	1,4128	1,4169		
Mélange.	0,8065	1,3822	1,3887	1,3925	0,4758	28,43
Propyl-alcool.	0,8042	1,3794	1,3858	1,3893	0,4717	28,30
1 moléc. d'éthyl-alcool. .	0,8011	1,3605	1,3667	1,3700		
2 moléc. d'amyl-alcool.	0,8135	1,4057	1,4128	1,4169		
Mélange.	0,8104	1,3961	1,4028	1,4068	0,4887	36,17
Butyl-alcool.	0,8074	1,3940	1,4007	1,4045	0,4879	36,11
1mol. d'acide propionique	0,9963	1,3846	1,3913	1,3951		
1 molécule d'eau. . . .	1,0000	1,3311	1,3371	1,3404		
Mélange.	1,0220	1,3856	1,3925	1,3964	0,3775	34,71
1 moléc. d'éthyl-alcool. .	0,8011	1,3605	1,3667	1,3700		
1 mol. d'acide formique.	1,2211	1,3693	1,3764	1,3804		
Mélange.	0,9602	1,3610	1,3675	1,3710	0,3760	34,59
1 mol. de méthyl-alcool.	0.7964	1,3279	1,3332	1,3362		
1 mol. d'acide acétique.	1,0514	1,3699	1,3765	1,3802		
Mélange.	0,9606	1,3594	1,3656	1,3692	0,3741	34,42
Glycérine.	1,2615	1,4706	1,4785	1,4828	0,3751	34,52
1mol. d'aldéhyde benzoïq.	1,0474	1,5391	1,5624	1,5775		
1 mol. d'acide formique.	1,2211	1,3693	1,3764	1,3804		
Mélange.	1,0876	1,4900	1,5089	1,5210	0,4505	68,48
Salicylate de méthyle. .	1,1824	1,5302	1,5521	1,5672	0,4484	68,16

Cette table montre que le pouvoir réfringent $\frac{n-1}{d}$ et l'équivalent de réfraction $\frac{n-1}{d}$ P sont à peu près les mêmes pour les combinaisons définies et pour les mélanges de même composition. Toutefois la valeur $\frac{n-1}{d}$ est un peu plus forte pour les mélanges que pour les combinaisons. Il n'y a pas entre eux identité complète, mais seulement grande approximation. On arrive donc ici comme dans

l'étude des corps isomères à cette conclusion, que la structure moléculaire exerce une influence, mais une influence très-petite sur le pouvoir réfringent.

Séries homologues.

Berthelot, le premier, s'est occupé de la modification que subit le pouvoir réfringent $\left(\frac{n^2-1}{d}\right)$, lorsqu'on passe d'un terme à l'autre dans une même série homologue. Les expériences sur lesquelles il s'est appuyé sont peu nombreuses; il est arrivé toutefois à cette conclusion que les corps qui diffèrent par nCH^2 donnent une différence de $n18$ dans la grandeur de $\frac{Pn^2-1}{n}$. Schrauff, de son côté, a essayé de prouver, en interprétant les observations de Delfs, que, dans la série $C^nH^{2n}O^2$, l'équivalent de réfraction $\frac{Pn^2-1}{d}$ d'un terme quelconque est égal à la moyenne des équivalents de réfraction de deux termes également éloignés de ce terme moyen, l'un en deçà, l'autre au delà, et que, par conséquent, dans les séries homologues, les propriétés optiques varient sériairement. Dale et Gladstone, qui se sont également occupés de cette question, se sont bornés à exposer que la valeur $\frac{n-1}{d}$ augmente lorsque CH^2 s'accumule dans les molécules.

Landolt, à son tour, a repris la question, et l'on peut déduire de ses expériences (*) :

1° Que généralement l'augmentation du nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène amène un accroissement de l'indice de réfraction. Mais que parfois c'est l'inverse qui arrive. Ainsi le benzoate d'éthyle a un indice de réfraction inférieur à celui du benzoate de méthyle;

2° Que le pouvoir réfringent $\frac{n-1}{d}$ s'élève quand le nombre de CH^2 augmente. Mais que les quantités dont cette valeur augmente sont inégales, et suivent une progression descendante, l'accroissement devenant plus faible, à mesure que CH^2 s'ajoute à des corps de plus en plus riches en carbone et en hydrogène;

(*) Voir Poggendorf's *Annalen*, CXXIII, 608 et 609, tableau IV.

3° Que l'équivalent de réfraction $\frac{Pn-1}{d}$ augmente d'une quantité constante, qui est à peu près de 7,6 pour chaque addition de CH^2.

Au lieu d'expérimenter sur des corps rangés en séries homologues, on peut expérimenter sur des corps groupés en séries, d'après des caractères autres que l'addition de nCH^2. On a ainsi des corps dont les formules brutes présentent des différences constantes entre elles, mais qui ont des fonctions différentes. L'étude de tels corps permet quelquefois de déterminer, avec plus ou moins de précision, l'influence de la constitution chimique des corps sur la lumière. On reconnaît, en effet, que des corps qui présentent dans leur composition la même différence, ne donnent des différences égales dans la valeur $\frac{n-1}{d}$ P, que dans le cas où leur constitution chimique est la même. Les raisons qui déterminent la concordance ou les déviations dans ces nombres deviennent très-claires lorsqu'on se sert de formules rationnelles. On reconnaît, en effet, que le groupement n'exerce pas d'influence sur la valeur du pouvoir réfringent, lorsque les corps que l'on considère dérivent d'un même type, mais exercent au contraire une influence considérable lorsque les corps appartiennent à des types différents. Ainsi les équivalents de réfraction de l'acétone $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}$ et de l'aldéhyde propylique $\left.\begin{matrix}C^3H^5O\\H\end{matrix}\right\}$ diffèrent à peu près également de celui de l'acide butyrique, parce que l'aldéhyde propylique et l'acétone ordinaire ont une constitution très-semblable.

Les séries autres que les séries homologues que Landolt a étudiées, sont celles des corps dont les formules diffèrent par nC, par nH^2, et par nO; dans cette étude, il a mis de côté les corps très-réfrangibles qui ne suivent plus exactement les mêmes lois.

Pour les corps qui diffèrent par nC, on observe que la densité et l'indice de réfraction diminuent à mesure que le nombre de C s'élève, que le pouvoir réfringent $\frac{n-1}{d}$ n'obéit à aucune loi régulière et simple, mais que l'équivalent de réfraction $\frac{Pn-1}{d}$ s'accroît pour chaque C en plus, d'une quantité à peu près égale.

Pour les corps qui diffèrent par nH^2, la densité, l'indice de réfraction et le pouvoir réfringent $\frac{n-1}{d}$ croissent constamment avec l'augmen-

tation du nombre de H^2, et il en est de même de l'équivalent de réfraction $\frac{Pn-1}{d}$.

Enfin, chaque addition de Θ amène une élévation de la densité et de l'indice de réfraction, une diminution de la valeur $\frac{n-1}{d}$ et un accroissement à peu près régulier de la valeur $\frac{Pn-1}{d}$.

Les résultats utiles sont fournis par la modification de l'équivalent de réfraction $\frac{Pn-1}{d}$, qui, par l'addition de chaque élément, s'élève d'une quantité déterminée dépendant en partie de la constitution de la substance. On a vu, en effet, que deux groupes de corps, qui diffèrent entre eux par un même nombre d'atomes de même nature, offrent des différences d'équivalent de réfraction presque égales quand ils dérivent du même type. Ainsi, pour chaque addition de C, la différence est de 5,41 à 5,43, lorsque les deux corps que l'on compare sont monoatomiques, et dérivent l'un du type eau $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, et l'autre du type hydrogène $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, comme cela a lieu pour l'alcool méthylique $\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ et l'hydrure d'acétyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}$, l'alcool éthylique $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ et l'acétone $\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\CH^3\end{matrix}\right\}$.

Les différences deviennent autres et varient entre 4,75 et 4,80 lorsque les composés mis en parallèle sont l'un monoatomique et l'autre diatomique. Comme, par exemple, l'acide lactique $\left.\begin{matrix}C^3H^4\Theta''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ et l'anhydride acétique $\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\C^2H^3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$; le glycol $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ et l'acide propionique $\left.\begin{matrix}C^3H^5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$.

Ces observations s'appliquent également bien aux corps qui diffèrent, non par nC, mais par nH^2 ou par $n\Theta$. On voit que pour un même nombre de H^2 ou de Θ en plus ou en moins, les différences entre les équivalents de réfraction des corps monoatomiques ne sont pas tout à fait les mêmes que celles des équivalents de réfraction des corps polyatomiques; de plus avec les corps d'une grande réfrangibilité, on observe des irrégularités à cause de l'influence perturbatrice de la dispersion, influence que l'on peut diminuer en remplaçant l'indice de réfraction trouvé μ par l'indice déduit de la formule de

Cauchy $\mu = \frac{A+B}{\lambda^2}$, sans qu'il soit possible cependant de la faire disparaître entièrement, la formule de Cauchy n'étant pas tout à fait exacte.

Indices de réfraction des éléments.

Puisque les équivalents de réfraction des corps dont les formules présentent une différence de nC, diffèrent eux-mêmes de n (4,75–5,45), et que les différences correspondantes à l'accroissement du nombre d'atomes d'hydrogène et d'oxygène sont, pour nH², 2,66-2,12, et pour nO, 3,24-2,45, soit en moyenne :

Pour chaque	C.	5,09
—	H².	2,40 d'où pour chaque H — 1,20.
—	O.	2,85.

Les nombres 5,09, 1,20 et 2,85 représentent respectivement les indices de réfraction du carbone de l'hydrogène et de l'oxygène.

On peut encore arriver à ces nombres d'une autre manière :

Nous avons vu que l'addition de nCH² élève l'équivalent de réfraction de n 7,60. Si de l'équivalent de réfraction des acides $C^nH^{2n}O^2$ qui peuvent être représentés par la formule $C^nH^{2n}+O^2$, on soustrait la valeur correspondante à nCH², il reste pour O² en moyenne le nombre 6, c'est-à-dire pour O le nombre 3.

Si, d'autre part de l'équivalent de réfraction des alcools $C^nH^{2n+2}O$, on retranche les valeurs correspondantes à nCH² et à O, il reste 2,6 pour la valeur de H² ou 1,30 pour celle de H.

Enfin, l'équivalent de réfraction de CH², déduit de l'observation des séries homologues, étant 7,60, il suffit d'en retrancher celui de H², soit 2,60, pour avoir celui du carbone = 5. Landolt pense que ces derniers nombres sont les plus exacts, et il adopte conséquemment :

Pour l'équivalent de réfraction	de carbone.	5,00
—	de l'hydrogène.	1,30
—	de l'oxygène.	3,00

Il serait intéressant de savoir si les équivalents de réfraction des mêmes corps, considérés à l'état de liberté, seraient les mêmes que les précédents. Les données que nous avons sur ce point sont malheureusement peu certaines. Voici ce que l'on sait :

Pour le diamant, l'indice de réfraction pris par rapport au rayon

rouge = 2,434... et la densité de ce corps = 3,55. Le poids atomique du carbone étant égal à 12, on tire de ces nombres :

$$\frac{Pn-1}{d} = \frac{12 \times 2,434 - 1}{3,55} = 4,85$$

Pour l'hydrogène, l'indice de réfraction par rapport au rayon rouge est de 1,000138, d'après Dulong; et la densité, d'après Regnault = 0,06927, enfin P = 1. On a donc :

$$\frac{Pn-1}{d} = \frac{1 \times 1,000138}{0,6927} = 1,54.$$

Enfin, pour l'oxygène, l'indice égale 1,000272, la densité 1,10561 et le poids atomique 16, d'où :

$$\frac{Pn-1}{d} = \frac{16 \times 1,000272}{1,10561} = 3,04.$$

Ces nombres étant très-voisins de ceux qui ont été déduits de l'étude des composés organiques, il est infiniment probable que l'équivalent de réfraction de ces éléments n'est pas modifié par l'état de liberté ou de combinaison.

Calcul des indices de réfraction des corps répondant à la formule

$C^nH^mO^x$

d'après les indices de leurs éléments constituants.

Déjà Grailich, Waifs, Hoek, Schrauff et d'autres ont donné des formules qui permettent de calculer l'indice de réfraction d'un mélange de liquides, lorsqu'on connaît la composition centésimale en volume et la densité de ce mélange, ainsi que l'indice de réfraction de chacun des liquides dont le mélange est constitué. Biot et Arago avaient aussi donné la formule suivante, destinée à calculer l'indice de réfraction des gaz mélangés :

$$\frac{N^2-1}{D} P = \frac{n^2-1}{d} p + \frac{n^2_1-1}{d_1} p_1 \ldots\ldots + \frac{n^2_n-1}{d_n} p_n$$

dans laquelle N est l'indice de réfraction du mélange, D sa densité, P son poids moléculaire, c'est-à-dire la moyenne des poids moléculaires de ses composants; et n d p les valeurs correspondantes pour chacun des composants.

Pour être applicable aux liquides, cette formule doit devenir :

$$\frac{N-1}{D} P = \frac{n-1}{d} p + \frac{n_1-1}{d_1} p_1 \ldots\ldots + \frac{n_n-1}{d_n} p^n.$$

Landolt a calculé les indices de réfraction de plusieurs mélanges, d'après l'équation : $N = \frac{1 + \frac{n-1}{d} p + \frac{n_1-1}{d_1} p_1}{p + p_1}$. N a été pris relativement à la ligne α du spectre de l'hydrogène. Les résultats ont toujours été fort approchés de ceux que fournit l'expérience. Ainsi que cela ressort du tableau suivant :

NOMS DES CORPS	TROUVÉ			CALCULÉ
	p	d	$\mu\alpha$	$\mu\alpha$
3 méthyl-alcool.	96	0,7964	1,3279	
1 méthyl-alcool.	88	0,8135	1,4057	
Mélange.	184	0,8038	1,3640	1,3644
2 éthyl-alcool.	92	0,8011	1,3605	
1 amyl-alcool.	88	0,8135	1,4057	
Mélange.	180	0,8065	1,3822	1,3821
1 éthyl-alcool.	46	0,8011	1,3605	
2 amyl-alcool.	176	0,8135	1,4057	
Mélange.	222	0,8104	1,3961	1,3960
1 acide acétique. . . .	60	1,0518	1,3706	
1 acide butyrique. . . .	88	0,9610	1,3953	
Mélange.	148	0,9930	1,3850	1,3847
1 éthyl-alcool.	46	0,8011	1,3605	
1 acide formique. . . .	46	1,2211	1,3695	
Mélange.	92	0,9602	1,3610	1,3612
1 aldéhyde benzoïque. .	106	1,0474	1,5591	
1 acide formique. . . .	46	1,2211	1,3695	
Mélange.	152	1,0876	1,4900	1,4900

Ces règles applicables au calcul de l'indice de réfraction des mélanges doivent aussi s'appliquer à celui des combinaisons, puisque ainsi que M. Landolt l'a démontré. La valeur $\frac{\mu-1}{d}$ d'un liquide

$C^nH^mO^x$ dépend seulement de la formule brute et pas, ou à peu près pas, de la formule rationnelle.

L'équation devient alors :

$$\frac{N-1}{D} P = \frac{n-1}{d} gm + \frac{n_1-1}{d_1} g_1m_1 + \frac{n_2-1}{d_2} g_2m_2 + \ldots\ldots$$

ou

$$P = gm + g_1m_1 + g_2m_2 \ldots\ldots$$

etc., le produit $\frac{n-1}{d}$ par le poids atomique peut être écrit :

$$\frac{N-1}{D} P = R ; \frac{n-1}{d} g = r ; \frac{n_1-1}{d_1} g_1 = r_1 \ldots$$

etc.

Lorsque les valeurs de r, r_1, r_2; c'est-à-dire les équivalents de réfraction des éléments sont connus, on peut en déduire la valeur R d'une combinaison contenant m atomes d'un premier élément, m_1 atomes d'un second et m_2 atomes d'un troisième. On a, en effet, $R = mr + m_1r_1 + m_2r_2$. Ce qui revient à dire que l'équivalent de réfraction du mélange $\frac{N-1}{D}$ P est égal à la somme des équivalents de réfraction des atomes constituants; c'est-à-dire se calcule absolument comme le poids moléculaire.

Les équivalents de réfraction calculés avec l'indice $\mu\alpha$ étant connus pour C, H et O, et étant égaux à 5 pour C, à 1,3 pour H et a 3 pour O, les équivalents de réfraction des liquides $C^nH^mO^x$ peuvent être calculés facilement. Ainsi pour l'alcool C^2H^6O, on a : L'équivalent de réfraction de $C^2H^6O = 2(5,00) + 6(1,30) + 1(3,00) = 20,80$, d'où l'on peut déduire N, d'après l'équation $N = 1 + \frac{R}{P+D}$.

Ce calcul très-simple, qui peut servir à trouver d'une manière très-approchée l'indice de réfraction de beaucoup de liquides organiques, tant mono que polyatomiques, n'est plus applicable aux corps dont la réfrangibilité est considérable.

Analyse optique.

Landolt a trouvé qu'à l'aide de l'équivalent de réfraction $\frac{\mu\alpha - 1}{d}$ on peut déterminer la composition centésimale d'un liquide composé de deux et même de trois éléments.

Il a remarqué d'abord que la valeur $\frac{n-1}{d}$ se maintient constante quand la température augmente ou diminue, n diminuant en même temps que d.

Il a établi en outre que le rapport entre le pouvoir réfringent d'un mélange et celui de ses composants peut être exprimé par la formule $\frac{N-1}{D} P = \frac{n-1}{d} p + \frac{n'-1}{d'} p'$, où p et p' indiquent les poids des composants exprimés en parties de P = poids du mélange ; si donc la valeur $\frac{N-1}{D}$ d'un mélange est déterminée à une température quelconque, et que l'on connaisse $\frac{n-1}{d}$ et $\frac{n'-1}{d'}$. Il est facile, quand le mélange ne renferme que deux liquides, d'en déterminer la proportion en centièmes, en faisant P = 100. On peut, en effet, poser les 3 équations :

1° $$\frac{100N-1}{D} = \frac{n-1}{d} p + \frac{n'-1}{d'} (100-p)$$

2° $$p = \frac{100\left(\frac{N-1}{D} - \frac{n'-1}{d'}\right)}{\frac{n-1}{d} - \frac{n'-1}{d'}}$$

3° $$p' = 100 - p$$

Pour vérifier cette méthode, Landolt s'est servi des observations qui suivent. Les indices de réfraction ont été déterminés à 20° par rapport à la ligne rouge du spectre de l'hydrogène

Un premier mélange a été fait contenant : alcool ordinaire.. 51,1
alcool amylique.. 48,9
Et un second mélange qui renfermait : alcool éthylique.. 20,7
et alcool amylique. 79,3

Pour l'alcool amylique d'ailleurs $n = 1,4057$, $d = 0,8155$ et $\frac{n-1}{d} = 0,4987$.

Pour l'alcool ordinaire $n = 1,3606$, $d = 0,8011$ et $\frac{n_1-1}{d_1} = 0,4501$.

Pour le premier mélange N égalait — 1,3822, D = 0,8065 et $\frac{N-1}{D} = 0,4738$.

Pour le deuxième mélange N égalait — 1,3961, D = 0,8104 et $\frac{N-1}{D} = 0,4887$.

Ces nombres nous-donnent la quantité d'alcool amylique que renferment les deux mélanges, d'après les équations :

$$v = \frac{47,38 - 45,01}{0,4987 - 0,4501} = 48,8.$$

$$p_1 = \frac{48,87 - 41,01}{0,4987 - 0,4501} = 79,5.$$

Si l'on soustrait ces deux nombres de 100 pour avoir, par différence, la proportion de l'alcool éthylique, on a finalement :

	Mel. I.		Mel. II.	
	COMPOSITION CALCULÉE.	COMPOSITION VRAIE.	COMPOSITION CALCULÉE.	COMPOSITION VRAIE.
Amyl-alcool..	48,8	48,9	79,4	79,3
Éthyl-alcool..	51,2	51,1	20,6	20,7

Cette méthode analytique, excellente pour tous les cas où un mélange ne renferme que deux liquides, peut être encore étendue au cas où il en renferme trois; il suffit alors de prendre à la fois les indices de réfraction par rapport à plusieurs lignes. Mais alors les erreurs d'observations sont trop considérables, et les résultats de l'analyse cessent d'être exacts.

Toute restreinte qu'elle est, la méthode d'analyse optique que nous venons de décrire peut encore rendre de signalés services. Il faut avoir grand soin lorsqu'on veut l'employer de déterminer l'indice de réfraction et la densité à la même température pour un même liquide. Mais les indices de réfraction et la densité des divers liquides peuvent être pris à des températures variables, puisque la valeur $\frac{n-1}{d}$ est constante.

Landolt a fait une série d'expériences destinées à voir quelle est l'influence des erreurs d'observation sur les résultats de l'analyse. Il a déterminé n et d à trois reprises et à des températures différentes pour un mélange de chloroforme et d'alcool, et pour chacun de ces liquides pris séparément. Il a obtenu ainsi pour l'équivalent de ré-

fraction des trois liquides des nombres variables, mais assez rapprochés; en combinant ces nombres, il a pu poser 27 équations. La quantité d'alcool trouvée en faisant une moyenne entre les résultats de ces 27 équations a été de 13,02, et la quantité vraie était de 13,11; la plus grande déviation pour l'alcool a été de 0,26, et la plus grande différence entre les diverses analyses a été de 0,32.

Cette méthode analytique donne des résultats d'autant plus sûrs, que les pouvoirs réfringents $\frac{n-1}{d}$ des deux liquides mélangés ont des valeurs plus éloignées; elle donne en général des résultats assez exacts pour que les variations ne portent que sur la première décimale, exactitude qui n'est pas dépassée par les autres méthodes analytiques.

On a appliqué l'analyse optique à l'étude des produits d'une distillation fractionnée. Un mélange de 200 grammes d'alcool ordinaire et de 200 grammes d'alcool amylique a été divisé en 7 parties, passant entre 130° et 132°, les indices de réfraction et les densités des liquides purs étaient :

	n	d	$\frac{n-1}{d}$
Pour l'alcool éthylique. .	1,3620	0,7975	0,4539
— amylique. .	1,4076	0,8099	0,5033

Les produits de la distillation ont fourni les résultats suivants : les poids des portions distillées sont exprimés en centièmes de la quantité totale.

Portion.	I	II	III	IV	V	VI	VII
Point d'ébullition.	80°-90°	90°-100°	100°-110°	110°-120°	120°-130°	130°-131°	131°-132°
Quantité en centièmes du produit recueilli.	23,5	22,5	12,5	7,0	9,0	5,5	18
n.	1,3680	1,3712	1,3781	1,3871	1,3983	1,4054	1,4075
d, ...	0,8005	0,8020	0,7995	0,8109	0,8060	0,8091	0,8094
$\frac{n-1}{d}$	0,4598	0,4628	0,4729	0,4774	0,4942	0,5011	0,5052
Éthyl-alcool . .	88,1	82,0	61,5	52,4	18,4	4,5	0,2
Amyl-alcool. . .	11,9	18,0	38,5	47,6	81,6	95,5	99,8
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Cet exemple montre quels services peut rendre l'analyse optique dans l'étude des distillations fractionnées, elle peut aussi servir à déterminer en quelles quantités deux liquides se mêlent. Ainsi, en agitant de l'eau avec de l'éther, et séparant ensuite les deux couches, on a trouvé que la couche supérieure renfermait 95,19 parties d'éther et 4,1 parties d'eau; tandis que dans la couche inférieure, il y avait 8,2 parties d'éther et 91,8 d'eau.

L'analyse optique peut encore servir aux études sur la diffusion, pourra-t-elle un jour servir à étudier les dissolutions des solides dans les liquides? On ne peut l'affirmer encore, mais les travaux de M. Gladstone, relatifs au pouvoir réfringent $\frac{n-1}{d}$ du sel gemme solide ou en solution, permettent d'espérer une solution affirmative pour l'avenir.

Analyse optique des combinaisons.

La formule qui sert à analyser les mélanges est également applicable aux combinaisons, et doit donner des résultats d'autant plus rapprochés de la vérité, que le pouvoir réfringent des éléments est mieux connu. Comme la plupart des composés organiques sont ternaires, il est nécessaire de déterminer les indices de réfraction relativement aux trois lignes : rouge α, verte β et violette γ de l'hydrogène. On a pour C, H et O les valeurs suivantes :

	$\frac{n\alpha-1}{d}$	$\frac{n\beta-1}{d}$	$\frac{n\gamma-1}{d}$
C.	0,42205	0,43093	0,43738
H	0,30160	1,31610	1,31930
O	0,17280	0,17596	0,17703

A l'aide de ces 9 constantes et des indices de réfraction $N\alpha$, $N\beta$ et $N\gamma$ d'un corps composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, dont la densité D est supposée connue, on peut calculer la composition centésimale de ce corps. Pour faire comprendre le mécanisme de ce calcul, posons d'abord : $100\frac{N\alpha-1}{D}=A$; $100\frac{N\beta-1}{D}=B$; $100\frac{N\gamma-1}{D}=C$; ap-

pelons en outre x la proportion centésimale de carbone, y celle de l'hydrogène, et z celle de l'oxygène. Nous aurons :

$$0,42205\ x+1,30160\ y+0,17280\ z=A$$
$$0,43093\ x+1,31610\ y+0,17596\ z=B$$
$$0,43738\ x+1,31930\ y+0,17703\ z=C$$

équation d'où l'on peut tirer les valeurs des trois inconnues.

Les quelques exemples suivants montrent quel est le degré d'exactitude de cette méthode analytique :

Éthyl-alcool C^2H^6O. — $d=0,8011$, $n\alpha=1,36054$, $n\beta=1,36665$ et $n\gamma=1,36997$; d'où : $A=45,005$; $B=45,768$; $C=46,183$; on déduit de ces nombres pour la composition de l'alcool en centièmes.

	COMPOSITION VRAIE.	COMPOSITION TROUVÉE.
C. . . .	52,2	51,9
H. . . .	13,0	12,9
O. . . .	34,8	36,2
	100,0	101,2

Amyl-alcool. — $d=0,8135$; $n\alpha=1,40573$; $n\beta=1,41278$; $n\gamma=1,41689$; d'où $A=49,874$; $B=50,741$; $C=51,246$, d'où enfin pour la composition centésimale.

	COMPOSITION VRAIE.	COMPOSITION TROUVÉE.
C. . . .	68,2	68,0
H. . . .	13,6	13,3
O. . . .	18,2	21,9
	100,0	103,2

Comme on le voit, les chiffres relatifs au carbone et à l'hydrogène sont assez exacts. La différence n'est grande que relativement à l'oxygène, et cela parce que le pouvoir réfringent de cet élément est mal connu.

La formule $\frac{N-1}{D}P=\frac{n-1}{d}p+\frac{n_1-1}{d_1}p_1\ldots$, n'étant qu'une formule d'interpolation, ne peut servir que pour des corps de faible réfrangibilité.

Si l'on n'avait à n'analyser que des composés binaires, on pourrait y arriver en connaissant pour la combinaison et pour chaque élément l'indice de réfraction, relativement à une seule raie, dans le cas de l'eau H^2O, le pouvoir réfringent de l'oxygène $\frac{n-1}{d}$ étant mal connu.

on n'obtient que des résultats approximatifs : l'équation qui conduit à ces résultats est la suivante :

$$1,30160\,x + 0,17280\,(100 - x) = 33,111$$

où x est la quantité d'hydrogène. On trouve ainsi $x = 14$ pour 100, au lieu de 11,11 qui est la vérité.

Avec les l'hydrocarbures liquides, on obtient des chiffres plus rapprochés de la vérité.

Ainsi pour l'amylène, nous avons : $D = 0,6733$; $N\alpha = 1,37061$; et $\frac{N\alpha - 1}{D} = 0,55044$. Déterminant H par l'équation :

$$1,30160\,x + 0,42205\,(100 - x) = 55,044$$

Nous trouvons :

	COMPOSITION VRAIE.	COMPOSITION TROUVÉE.
C. . . .	85,7	85,4
H. . . .	14,3	14,6

La possibilité d'appliquer l'analyse optique aux combinaisons, donne des résultats d'autant plus exacts que le pouvoir réfringent des éléments est mieux connu. Ces pouvoirs réfringents n'étant connus jusqu'à ce jour qu'approximativement, il est évident que cette méthode analytique n'est encore que théorique. Mais outre qu'elle peut devenir applicable un jour, sa possibilité théorique montre entre le pouvoir réfringent et la composition des corps des relations d'une importance considérable.

HISTOIRE DE LA SYNTHÈSE

EN CHIMIE ORGANIQUE.

Depuis longtemps on distingue en chimie l'analyse de la synthèse. Avec l'analyse, un corps étant donné, on le réduit en ses éléments ; avec la synthèse au contraire, étant donnés les éléments, on reconstitue le corps.

Jusqu'à ces vingt-cinq dernières années, la chimie organique possédait seulement la première de ces méthodes d'investigation. On

décomposait les corps par degrés en les soumettant à l'action ménagée de divers agents, et en partant d'un composé compliqué, on arrivait ainsi jusqu'à ses éléments, en passant par un grand nombre de composés intermédiaires plus simples. Avec ces composés nouveaux ou avec les éléments, on ne pouvait d'ailleurs jamais remonter au corps d'où l'on était parti. En d'autres termes, la synthèse n'existait pas.

Dans ce dernier quart de siècle, la chimie organique est entrée en possession de cette méthode synthétique qui lui manquait. Nous avons l'intention de faire dans ce chapitre l'histoire des diverses méthodes employées à la réalisation de cette œuvre importante. Mais avant d'entrer en matière, il est bon que nous nous arrêtions un instant pour fixer le sens que l'on doit attacher à la parole synthèse.

Comme nous venons de le dire, la synthèse est l'opposé de l'analyse. Ici on réduit un composé dans ses éléments, ou au moins on le transforme en d'autres composés plus simples, là on forme directement des corps composés au moyen des éléments; ou tout au moins en partant d'autres composés moins compliqués que ceux qu'il s'agit de produire. En résumé, dans l'analyse, on diminue la complication moléculaire, on l'accroît dans la synthèse.

Si l'on voulait cependant donner au mot synthèse une acception aussi vaste, il faudrait non un chapitre, mais un volume entier pour écrire l'histoire de la synthèse en chimie organique; aussi restreindrons-nous un peu le sens de cette parole.

En fait, si nous considérons les diverses réactions qui augmentent la complication moléculaire des corps, nous verrons qu'il se présente des cas fort différents, comme le démontreront mieux les exemples qui suivent.

Soumet-on l'alcool à l'action de l'acide sulfurique, on obtient de l'éther, or, l'alcool répond à la formule C^2H^6O et l'éther à la formule $C^4H^{10}O$.

De même, si l'on fait agir l'acide acétique sur l'éthylamine, on obtient l'acétate d'éthylamine dont la formule brute est $C^4H^{11}AzO^2$, tandis que celle de l'acide acétique est $C^2H^4O^2$, et celle de l'éthylamine C^2H^7Az.

Dans la production de l'acétate d'éthylamine comme dans celle de l'éther, il se forme un composé dont la molécule est plus compliquée que celle de ses générateurs, en d'autres termes, il se fait une syn-

thèse, si l'on attribue à ce mot la large acception que nous indiquions un peu plus haut.

Toutefois, si l'on soumet les nouveaux corps qui se sont formés à des réactions énergiques, et si l'on étudie les produits qui prennent naissance, on observe que ces produits sont les mêmes qui se produisent lorsqu'on soumet aux mêmes réactions, non plus les composés obtenus synthétiquement, mais leurs générateurs.

Par exemple, l'action de l'acide acétique sur l'alcool donne de l'acétate d'éthyle et de l'eau, et c'est encore de l'acétate d'éthyle et de l'eau qui se forment lorsqu'on soumet l'acide acétique à l'action de l'éther.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} = \underset{\text{Éther acétique.}}{C^4H^8O^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Éther.}}{C^4H^{10}O} + \underset{\text{Acide acétique.}}{2C^2H^4O^2} = \underset{\text{Éther acétique.}}{2C^4H^8O^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Des faits analogues s'observeraient avec l'acétate d'éthylamine.

Il paraît donc que dans l'éther, comme dans l'acétate d'éthylamine, les radicaux qui s'unissent pour former une molécule plus compliquée que les molécules primitives, restent dans un certain état d'indépendance réciproque et se séparent de nouveau sous l'influence des réactifs un peu énergiques.

Supposons maintenant que l'on fasse agir simultanément du sodium et de l'anhydride carbonique sur le phénol, on obtiendra le sel de soude de l'acide salicylique, et l'on aura réalisé ainsi une synthèse, puisqu'en partant du phénol C^6H^6O, on aura préparé l'acide salicylique $C^7H^6O^2$.

Cette synthèse diffère beaucoup des précédentes. De fait et bien que dans certains cas, sous des influences énergiques, l'acide salicylique puisse se scinder en phénol et en anhydride carbonique, dans le plus grand nombre des réactions, cet acide donnera naissance à des produits tout à fait différents de ceux que l'on pourrait préparer à l'aide de l'anhydride carbonique ou du phénol; ces dérivés auront à peu près, en effet, la même complication que l'acide salicylique lui-même.

On voit qu'une grande différence sépare les deux classes de synthèses que nous venons de passer en revue. Aussi, tout en convenant que les réactions de la première classe sont au fond des synthèses, nous

croyons devoir conserver exclusivement le nom de synthèse à la production d'une substance plus compliquée que ses générateurs, et capable d'entrer intégralement en réaction, en donnant des corps dont la molécule soit à peu près aussi compliquée que la leur. Dans le cas où un corps est obtenu au moyen des éléments, ou au moyen d'un autre corps préparé lui-même avec les éléments, on le dit obtenu par synthèse totale.

Un des premiers faits connus de synthèse en chimie organique est dû à Vœhler. Ce chimiste a découvert vers 1828 un procédé qui permet de préparer l'urée à l'aide des éléments. On sait que l'urée, bien que ne présentant point les caractères des cyanates, a la composition du cyanate d'ammonium. Or, Vœhler a démontré que lorsqu'on fait bouillir ensemble une solution de sulfate d'ammoniaque avec une solution de cyanate de potasse et qu'on évapore à siccité, le résidu repris par l'alcool abandonne à ce dernier de l'urée qu'on peut obtenir cristallisée par l'évaporation spontanée de ce liquide ; il se forme évidemment dans ce cas du cyanate ammonique qui se transforme ensuite en son isomère l'urée.

$$\underset{\text{Cyanate de potasse.}}{2\left[\begin{matrix}(\text{CO})'' \\ \text{K}\end{matrix}\right\}\text{Az}\right]} + \underset{\text{Sulfate d'ammonium.}}{\begin{matrix}\text{SO}^{2''} \\ (\text{AzH}^4)^2\end{matrix}\Big\}\text{O}^2} = \underset{\text{Urée.}}{2\left[\begin{matrix}(\text{CO})'' \\ \text{H}^4\end{matrix}\right\}\text{Az}^2\right]} + \underset{\text{Sulfate de potasse.}}{\begin{matrix}\text{SO}^{2''} \\ \text{K}^2\end{matrix}\Big\}\text{O}^2}$$

Un peu plus tard, vers 1845, Kolbe fit une expérience qui fut féconde en résultats synthétiques : en faisant agir le chlore sec sur le sulfure de carbone, il parvint à remplacer le soufre de ce dernier composé par du chlore, et obtint de la sorte le perchlorure de carbone CCl^4.

$$\underset{\text{Sulfure de carbone.}}{\text{CS}^2} + \underset{\text{Chlore.}}{4\text{Cl}^2} = \underset{\text{Perchlorure de carbone.}}{\text{CCl}^4} + \underset{\text{Chlorure de soufre.}}{2\text{SCl}^2}$$

Dans le courant de la même année, le même chimiste parvint à préparer l'acide trichloracétique en faisant agir simultanément le chlore et l'eau sur le proto-chlorure de carbone C^2Cl^4. Cette réaction s'accomplit en deux temps ; dans le premier, le proto-chlorure de carbone se convertit en sesquichlorure, et dans le second, ce dernier corps se transforme en acides chlorhydrique et trichloracétique.

$$\underset{\text{Proto-chlorure de carbone.}}{\text{C}^2\text{Cl}^4} + \underset{\text{Chlore.}}{\begin{matrix}\text{Cl} \\ \text{Cl}\end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{Sesquichlorure de carbone.}}{\text{C}^2\text{Cl}^6}$$

$$\underset{\text{Sesquichlorure de carbone}}{C^2Cl^6} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acide trichloracétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2Cl^3O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

Comme d'ailleurs, le perchlorure CCl^4 donne du proto-chlorure C^2Cl^4, lorsqu'on dirige ses vapeurs à travers un tube chauffé au rouge,

$$\underset{\text{Perchlorure de carbone.}}{2CCl^4} = \underset{\text{Chlore.}}{Cl^4} + \underset{\text{Proto-chlorure de carbone.}}{C^2Cl^4}$$

la synthèse totale de l'acide trichloracétique se trouva faite.

Enfin encore en 1845, M. Melsens découvrit que l'hydrogène naissant dégagé à l'aide du sodium, a la propriété de se substituer au chlore des composés organiques chlorés, et par cette réaction, à laquelle il donna le nom de substitution inverse, il réussit à convertir l'acide trichloracétique en acide acétique.

$$\underset{\text{Acide trichloracétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2Cl^3O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Acide acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Environ à la même époque, Kolbe faisant agir sur le sulfure de carbone, non plus le chlore sec, mais le chlore humide, obtint un corps nommé depuis chlorure trichloro-méthyl-sulfureux et qui répond à la formule CCl^4SO^2. Ce corps soumis à l'action de la potasse échangea un atome de chlore contre l'oxhydryle OH, et fournit l'acide trichloro-méthyl-sulfureux CCl^3HSO^3. Enfin, cet acide traité par l'hydrogène naissant développé au moyen de la pile, donna les acides bichloro-méthyl-sulfureux $CCl^2H^2SO^3$, chloro-méthyl-sulfureux $CClH^3SO^3$ et méthyl-sulfureux CH^4SO^3.

A la fin de 1845, on pouvait donc déjà obtenir par synthèse totale le chlorure de carbone, l'acide acétique et la série d'acides sulfurés que nous venons d'indiquer. Ajoutons encore qu'ayant l'acide acétique, on pouvait préparer le gaz des marais, en distillant l'acétate de soude avec de la chaux sodée. Toutefois, cette préparation était encore fort indirecte. Aussi Melsens, en 1846, fit-il la synthèse du gaz des marais en soumettant le perchlorure de carbone à la substitution inverse.

$$\underset{\text{Perchlorure de carbone.}}{CCl^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{4\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Gaz des marais.}}{CH^4}$$

De 1846 à 1850, la synthèse ne fit plus aucun progrès, mais dans une série d'expériences commencées en 1850 et terminées en 1851, Frankland réussit à préparer le méthyle $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}$ et l'éthyle $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$ à l'aide des alcools correspondants. Il faisait agir pour cela le zinc sur les éthers iodhydriques de ces alcools. La réaction s'accomplit en deux phases; dans la première, il se forme de l'iodure de zinc, ainsi qu'un composé de ce dernier métal avec l'éthyle ou le méthyle, dans la seconde, ce composé organo-métallique réagit sur une deuxième molécule de l'éther iodhydrique employé, et donne naissance aux hydrocarbures que nous venons de citer.

$$1^\circ \quad \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\I\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Zinc.}}{2Zn''} = \underset{\text{Iodure de zinc.}}{ZnI^2} + \underset{\text{Zinc-méthyle.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.}$$

$$2^\circ \quad \underset{\text{Zinc méthyle.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Iodure de zinc.}}{Zn''I^2} + \underset{\text{Méthyle.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}\right)}$$

A l'époque où il fut découvert, ce fait ne fut pas considéré comme une synthèse. On donna aux hydrocarbures obtenus des formules inférieures de moitié à celles à l'aide desquelles nous les représentons aujourd'hui, et l'on crut avoir isolé les radicaux CH^3 et C^2H^5 contenus dans les iodures de méthyle et d'éthyle. Gerhardt, il est vrai, montra presque aussitôt qu'il était nécessaire de doubler ces formules ; mais tout en doublant leur formule, il considéra ces corps comme analogues à l hydrogène; il supposait que leur molécule renfermait deux fois le même radical dans un certain état d'indépendance réciproque. Il en résulta que pour Gerhardt et les autres chimistes de cette époque le fait découvert par Frankland était considéré comme analogue à celui qui a lieu lorsqu'on forme les éthers composés, et auquel nous refusons le nom de synthèse, vu le sens restreint que nous attachons à ce mot. L'opinion qui s'accrédita lors de la découverte de Frankland, s'est conservée jusqu'en 1864, époque à laquelle Schorlemmer, en faisant agir le chlore sur le méthyle libre, parvint à y substituer un atome de ce métalloïde à un atome d'hydrogène,

$$\underset{\text{Méthyle.}}{C^2H^6} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl^2} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{C^2H^5Cl}$$

et à le transformer ainsi en chlorure d'éthyle à l'aide duquel il put préparer l'alcool ordinaire.

Donc, en partant du méthyle qui se prépare au moyen de l'esprit-de-bois CH^4O, on obtient l'alcool C^2H^6O, on exécute une véritable synthèse.

Il est encore des chimistes qui croient que le méthyle et l'éthyle libre renferment deux groupes indépendants, et que ces deux groupes s'unissent seulement d'une manière intime sous l'influence du chlore. Quoi qu'il en soit, comme, dans toute synthèse, nous devons considérer le point de départ et le point d'arrivée, la réaction de Frankland est une réaction synthétique. Car ne le fût-elle pas par elle-même, elle permettrait de réaliser une synthèse en faisant agir le chlore sur le produit obtenu.

La réaction de Frankland est surtout importante à cause de sa généralité. Ce chimiste, en effet, a obtenu non-seulement le méthyle et l'éthyle au moyen du procédé que nous venons d'exposer, mais encore les radicaux des autres alcools, comme par exemple l'amyle, et Schorlemmer a montré d'un autre côté que tous ces radicaux peuvent donner lieu aux mêmes phénomènes que le méthyle.

On voit donc que, si en partant de l'alcool méthylique, on peut s'élever jusqu'à l'alcool éthylique, au moyen de ce dernier on pourra préparer l'éthyle C^4H^{10}, et conséquemment l'alcool butylique $C^4H^{10}O$; puis à l'aide de celui-ci, le butyle C^8H^{18} et l'alcool octylique $C^8H^{18}O$, etc.

Par le moyen de cette réaction, on s'élève donc dans la série homologue, dont cependant on ne peut obtenir tous les termes. En fait, les alcools successifs étant CH^4O, C^2H^6O, C^3H^8O, $C^4H^{10}O$, $C^5H^{12}O$, $C^6H^{14}O$, $C^7H^{16}O$, $C^8H^{18}O$... $C^nH^{2n+2}O$ et ceux de ces alcools qui peuvent être obtenus synthétiquement comme nous venons de le dire, étant l'alcool ordinaire C^2H^6O, l'alcool butylique $C^4H^{10}O$, et l'alcool octylique $C^8H^{18}O$, il resterait les alcools intermédiaires C^3H^8O, $C^5H^{12}O$, $C^6H^{14}O$ et $C^7H^{16}O$ qui ne pourraient s'obtenir synthétiquement. Heureusement qu'en 1855, pour compléter la découverte de Frankland, bien qu'on ne se doutât pas alors de son importance synthétique, M. Wurtz réussit à préparer toute la série des hydrocarbures analogues, ce qui rend le procédé synthétique dont nous nous occupons tout à fait général ; il donna aux hydrocarbures intermédiaires qu'il obtint le nom de radicaux mixtes. Il les préparait en faisant agir le sodium sur un mélange de l'iodure d'un radical alcoolique avec l'iodure d'un autre radical alcoolique. C'est ainsi, par exemple, qu'il prépara le méthyl-éthyle $\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\}=C^3H^8$, intermédiaire entre le méthyle C^2H^6 et l'éthyle C^4H^{10}.

$$\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH^3\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\I\end{matrix}\right\}\right)$$

Sodium. — Iodure d'éthyle. — Iodure de méthyle. — Éthyl-méthyle. — Iodure de sodium.

A la condition d'avoir le chlorure de méthyle, on peut donc préparer les hydrocarbures homologues C^2H^6, C^3H^8..... C^nH^{2n+2} et à l'aide de ceux-ci les alcools correspondants C^2H^6O, C^3H^8O.... $C^nH^{2n+2}O$. La préparation synthétique du chlorure de méthyle rend donc toutes les synthèses dont il vient d'être question des synthèses totales.

Or, on sait depuis longtemps que le gaz des marais échange un atome d'hydrogène contre du chlore, lorsqu'on le soumet à l'action de ce métalloïde; il se forme dans ces conditions un composé CH^3Cl, identique ou isomère avec le chlorure de méthyle. Démontrer que ces deux corps sont identiques ou tout au moins que sous l'influence des réactifs énergiques, ils donnent les mêmes produits de décomposition, c'était donc démontrer que la série de synthèses dont nous avons parlé sont des synthèses totales. M. Berthelot a fourni cette démonstration. En 1855, ce chimiste est parvenu, en effet, à transformer le gaz des marais monochloré en acétate de méthyle, au moyen de l'acétate d'argent, et a ensuite saponifié l'acétate ainsi produit; c'est même cette méthode qui a servi plus tard à Schorlemmer à transformer le méthyle en alcool.

$$CH^3Cl + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}O$$

Gaz des marais monochloré. — Acétate d'argent. — Chlorure d'argent. — Acétate de méthyle.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acétate de méthyle. — Hydrate potassique. — Acétate potassique. — Alcool méthylique.

Remarquons à présent qu'à chaque alcool correspond un acide qui en dérive par la substitution de O à H^2, et une aldéhyde qui en dérive par la soustraction pure et simple de H^2. Considérons qu'à l'aide d'un alcool, on peut obtenir une série de corps tels qu'éthers simples, éthers composés, éthers proprement dits, etc.; et nous nous convaincrons que le procédé que nous venons de décrire fournit le moyen de réaliser la synthèse d'un nombre immense de composés appartenant à la série des acides gras. Ces derniers sont du reste loin d'être les seuls que l'on puisse obtenir, la méthode ayant été récemment étendue à la série aromatique.

Dans le courant des années 1864 et 1865, en effet, MM. Fittig et Tollens ont obtenu synthétiquement les homologues déjà connus de la benzine, c'est-à-dire le toluène C^7H^8, le xylène C^8H^{10}, etc.; ils ont de plus obtenu des hydrocarbures nouveaux de la même série, dont l'un est isomère du xylène. Le procédé de ces chimistes est le même à l'aide duquel M. Wurtz a préparé les radicaux mixtes : il consiste à faire agir la benzine bromée, ou le toluène bromé sur l'iodure d'éthyle, de méthyle ou d'amyle, en présence du sodium. Le sodium s'empare de l'iode et du brome, et les deux résidus s'unissent pour donner naissance à l'hydrocarbure nouveau.

$$\underset{\text{Benzine bromée.}}{C^6H^5Br} + \underset{\text{Bromure de méthyle.}}{CH^3Br} + \underset{\text{Sodium.}}{Na^2} = \underset{\text{Bromure de sodium.}}{2NaBr} + \underset{\text{Toluène.}}{C^7H^8}$$

MM. Fittig et Tollens ont remarqué qu'il n'est pas indifférent de faire agir le bromure d'éthyle sur la benzine monobromée ou le bromure de méthyle sur le toluène monobromé; dans ces deux cas, en effet, il se forme deux corps qui sont isomères et non identiques.

Les hydrocarbures homologues de la benzine remplissent dans la série aromatique la même fonction que le gaz des marais et ses homologues dans la série grasse, et les mêmes moyens qui permettent de transformer ces derniers en alcools correspondants, permettent de préparer, au moyen des premiers, les vrais alcools aromatiques.

L'expérience a été faite sur le toluène que M. Cannizzaro a transformé en alcool benzylique. A cet effet, ce chimiste a soumis le toluène à l'action du chlore, il a fait ensuite bouillir le toluène monochloré avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, et finalement il a saponifié l'acétate de benzyle obtenu dans cette dernière réaction :

1° $$\underset{\text{Toluène.}}{C^7H^8} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl^2} = \underset{\text{Toluène monochloré.}}{C^7H^7Cl} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl}$$

2° $$\underset{\text{Toluène monochloré.}}{C^7H^7Cl} + \underset{\text{Acétate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acétate de benzyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^7H^7\end{matrix}\right\}O}$$

3° $$\underset{\text{Acétate de benzyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^7H^7\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Hydrate potassique.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Alcool benzylique.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Toutes ces synthèses sont de vraies synthèses totales, elles partent

toutes en effet de la benzine comme point de départ, et M. Berthelot a observé en 1858 que cet hydrocarbure se produit, en même temps que la naphtaline et quelques autres substances, lorsqu'on dirige un courant de vapeur d'alcool à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge. Comme on peut avoir l'alcool par synthèse totale, on peut également considérer, comme obtenus par synthèse totale, la benzine et ses dérivés.

En 1858, M. Berthelot réussit à préparer synthétiquement le gaz des marais et quelques autres carbures d'hydrogène plus compliqués. Son procédé était moins élégant que ceux qui ont été découverts depuis, mais, sauf pour le gaz des marais qui avait été déjà préparé au moyen du chlorure de carbone, il avait à défaut de l'élégance le mérite de la nouveauté. M. Berthelot opéra ces synthèses de trois manières différentes.

1° Il fit chauffer pendant plusieurs jours à 100° des ballons qui renfermaient de l'oxyde de carbone et de la potasse caustique, les deux corps se combinèrent avec formation de formiate de potasse, d'où l'on pût extraire l'acide formique.

$$\underset{\text{Oxyde de carbone.}}{\mathrm{CO}} + \underset{\text{Hydrate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} = \underset{\text{Formiate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{CHO}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}}$$

L'acide formique réduit en vapeurs et dirigé à travers un tube chauffé au rouge, donne lieu à une réaction très-compliquée dans laquelle il se forme du gaz des marais et de l'éthylène qui se trouvent ainsi préparés synthétiquement.

En faisant agir l'éthylène sur l'acide sulfurique, avec le soin d'agiter beaucoup l'appareil, M. Berthelot est parvenu à combiner directement ces deux corps, et a produit de cette façon de l'acide sulfovinique. Ce dernier, par la distillation avec l'eau, fournit ensuite de l'alcool.

$$\underset{\text{Éthylène.}}{\mathrm{C^2H^4}} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{SO^{2''}}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}} = \underset{\text{Acide sulfovinique.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{SO^{2''}}\\ \mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}}$$

$$\underset{\text{Acide sulfovinique.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{SO^{2''}}\\ \mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{SO^{2''}}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}}$$

Cet alcool, étant tout à fait identique avec l'alcool ordinaire, peut être sans difficulté transformé en acide acétique. Or, M. Berthelot a observé qu'en passant à travers un tube chauffé au rouge, l'acide acétique se transforme en un grand nombre d'hydrocarbures, parmi lesquels se trouvent le gaz des marais CH^4, l'éthylène C^2H^4, le propylène C^3H^6, le butylène C^4H^8 et l'amylène C^5H^{10} ; tous dès lors obtenus par synthèse totale.

2° Lorsqu'on dirige un mélange d'hydrogène sulfuré et de sulfure de carbone en vapeur sur du cuivre chauffé au rouge, ce dernier s'empare du soufre, tandis que l'hydrogène et le carbone qui se rencontrent à l'état naissant entrent en combinaison, et donnent lieu à la formation des hydrocarbures déjà obtenus par le procédé précédent.

3° M. Berthelot a également réussi à opérer le passage des hydrocarbures de la série de l'éthylène à ceux de la série du gaz des marais. Dans ce but, il combine l'éthylène ou ses homologues avec le brome, ce qui ne présente aucune difficulté, et chauffe ensuite le bromure à 200°, dans un tube scellé à la lampe, avec de l'eau et de l'iodure potassique. Dans ces conditions, le bromure est décomposé, et tandis qu'une partie de l'hydrocarbure primitif se régénère, une autre partie se combine à 2 atomes d'hydrogène provenant d'une décomposition plus complète d'une troisième portion de la masse, et fournit l'hydrocarbure cherché.

$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^{4''}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Hydrure d'éthyle.}}{C^2H^6}$$

$$\underset{\text{Amylène.}}{C^5H^{10''}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Hydrure d'amyle.}}{C^5H^{12}}$$

4° En dernier lieu, M. Berthelot a observé que, sous l'influence d'un puissant courant électrique, le carbone pur se combine avec l'hydrogène et fournit de l'acétylène C^2H^2, gaz qui donne, avec le protochlorure de cuivre ammoniacal, un précipité d'où on peut ensuite l'isoler à l'état de pureté au moyen de l'acide chlorhydrique. Si, au lieu d'acide chlorhydrique, on fait agir sur ce précipité de l'hydrogène naissant dégagé par l'action du zinc sur l'ammoniaque à 40°, l'acétylène s'unit à deux atomes d'hydrogène, et l'on obtient ainsi l'éthylène qui peut à son tour se transformer en hydrure d'éthyle comme nous venons de le dire.

$$\underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4}$$

M. Berthelot ayant obtenu l'alcool méthylique à l'aide du gaz des marais et ayant préparé les homologues de l'éthylène jusqu'à l'amylène, avait donc réalisé la synthèse des alcools correspondants. Toutefois, comme l'éthylène et ses homologues ne peuvent se transformer en hydrocarbures saturés sans une grande perte de produit, M. Berthelot voulut transformer directement ces hydrocarbures en alcools sans passer par les termes saturés qui leur correspondent. Avec l'éthylène et le propylène, il réussit complétement en employant l'acide sulfurique comme nous l'avons exposé plus haut; mais avec le butylène et l'amylène, ce procédé cessa de donner de bons résultats.

Aussi M. Berthelot opéra-t-il d'une autre manière, il fit chauffer avec de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique concentré l'hydrocarbure qu'il voulait transformer en alcool. Il se forme dans ces conditions un éther bromhydrique à l'aide duquel on peut ensuite obtenir facilement l'alcool correspondant; il suffit en effet pour cela de soumettre cet éther à l'action de l'acétate d'argent, et de saponifier par la potasse l'éther acétique qui prend naissance dans cette dernière réaction.

1° $$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^{4''}} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I}$$

2° $$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Acétate d'argent.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Iodure d'argent.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O}$$

3° $$\underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Après avoir vérifié, dans le cas de l'éthylène, l'identité de l'alcool obtenu par ce procédé avec celui obtenu par la fermentation, et avoir constaté en outre que le butylène et l'amylène s'unissent à l'acide iodhydrique, tout comme l'éthylène et le propylène, M Berthelot pensa par analogie que les alcools butylique et amylique préparés par sa méthode seraient identiques avec ceux de fermentation, et il ne vérifia pas le fait; c'est à M. Wurtz que revient l'honneur d'avoir montré en 1862 que l'alcool amylique préparé par le procédé de M. Berthelot est simplement isomère avec l'alcool amylique ordinaire. raison pour laquelle M. Wurtz nomma le premier de ces corps pseudo-alcool amylique.

Jusqu'ici, dans toutes les synthèses que nous avons passées en revue, le point de départ a été toujours la formation des hydrocarbures, à l'aide desquels on obtient ensuite les alcools, les aldéhydes, les acides, les éthers, les ammoniaques composées, etc.

On peut cependant remonter une série homologue d'une manière inverse. On peut par exemple passer d'un terme d'une série à l'acide de la série supérieure. Puis à l'aide de cet acide préparer l'homologue du corps d'où l'on est parti ; puis, prendre ce nouveau corps comme point de départ pour obtenir une troisième série homologue des deux autres, et ainsi de suite.

Les composés d'où l'on part ordinairement dans ce cas sont les alcools. Par exemple, en partant de l'alcool méthylique, il faut préparer l'acide acétique, qui dans le cas choisi est l'acide de la série supérieure, puis passer de l'acide acétique à l'alcool éthylique, homologue de l'alcool méthylique ; on peut en troisième lieu passer de l'alcool éthylique à l'acide propionique et conséquemment à l'alcool propylique et ainsi de suite.

Depuis longtemps déjà, les expériences de M. Pelouze avaient montré que, sous l'influence des agents d'hydratation, l'acide cyanhydrique absorbe deux molécules d'eau et se convertit en formiate d'ammoniaque, ou plutôt dans les produits de décomposition de se sel par les réactifs employés. Ainsi, lorsqu'on se sert de la potasse, il se forme du formiate de potasse et de l'ammoniaque.

$$\underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{\mathrm{CAzH}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right)} = \underset{\text{Formiate ammonique.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{CHO}\\(\mathrm{AzH^4})\end{matrix}\right\}\mathrm{O}}$$

Plus tard, en 1847, MM. Dumas, Malaguti et Leblanc découvrirent qu'une réaction identique à la précédente se produit lorsqu'on substitue à l'acide cyanhydrique des éthers cyanhydriques de la série $(\mathrm{C^nH^{2n+1}})\mathrm{CAz}$. Ces éthers s'unissent en effet aux éléments de l'eau sous l'influence des alcalis, et fournissent de l'ammoniaque en même temps qu'un sel alcalin d'un acide de la série $\mathrm{C^nH^{2n}O^2}$. Ainsi, en prenant pour point de départ le cyanure de méthyle, on obtient l'acide acétique, et en partant du cyanure d'éthyle, on obtient l'acide propionique.

$$1^\circ\quad \underset{\text{Cyanure de méthyle.}}{\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\\mathrm{Az'''}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse caustique.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}} = \underset{\text{Acétate de potasse.}}{\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\\mathrm{O}\\\mathrm{OK}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right.}$$

$$2^{\circ}\quad \text{C}\left\{\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^5\\ \text{Az}'''\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\text{K}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O} + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O} = \text{C}\left\{\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^5\\ \text{O}\\ \text{OK}\end{matrix}\right. + \text{Az}\left\{\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right.$$

Cyanure d'éthyle. — Potasse caustique. — Eau. — Propionate de potasse. — Ammoniaque.

Pour compléter la méthode, il suffisait dès lors d'opérer le passage des acides aux alcools correspondants; on y est parvenu en transformant d'abord les acides dans les aldéhydes correspondantes par la soustraction d'un atome d'oxygène, et en fixant ensuite deux atomes d'hydrogène sur les aldéhydes afin de les transformer en alcools.

Piria d'un côté et Limpricht de l'autre nous ont donné en 1856 un procédé identique, et qui réussit également bien dans les diverses séries, pour transformer les acides monoatomiques dans les aldéhydes qui leur correspondent. Dans le courant de la même année, Kolbe indiqua une méthode différente qui permet d'atteindre le même but, mais qui jusqu'ici du moins n'a été appliquée que dans la série aromatique.

Le procédé de Limpricht et de Piria consiste à distiller un mélange intime du sel de chaux de l'acide dont on veut obtenir l'aldéhyde et de formiate de chaux. En pareil cas, le carbone et l'oxygène du formiate se dégagent à l'état d'anhydride carbonique, lequel s'empare du calcium que renfermaient le formiate, et l'autre sel. En même temps un atome d'oxygène de ce dernier sel s'élimine aussi à l'état de carbonate de chaux, tandis que l'hydrogène devenu libre, dans la destruction du formiate, s'unit au résidu du sel désoxygéné et le transforme en aldéhyde.

$$\left.\begin{matrix}\text{C}\left\{\begin{matrix}\text{H}\\ \text{O}\\ \text{O}\end{matrix}\right.\\ \text{C}\left\{\begin{matrix}\text{O}\\ \text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right.\end{matrix}\ \text{Ca}''\right\} + \left.\begin{matrix}\text{C}\left\{\begin{matrix}\text{CH}^3\\ \text{O}\\ \text{O}\end{matrix}\right.\\ \text{C}\left\{\begin{matrix}\text{O}\\ \text{O}\\ \text{CH}^3\end{matrix}\right.\end{matrix}\ \text{Ca}''\right\} = 2\left(\text{C}\left\{\begin{matrix}\text{O}\\ \text{O}\\ \text{O}\end{matrix}\right\rangle\text{Ca}''\right) + 2\left(\text{C}\left\{\begin{matrix}\text{CH}^3\\ \text{O}\\ \text{H}\end{matrix}\right.\right)$$

Formiate de chaux. — Acétate de chaux. — Carbonate de chaux. — Aldéhyde.

Quant au procédé de Kolbe, il consiste à faire agir l'hydrogène naissant sur le cyanure d'un radical acide, que l'on prépare lui-même en chauffant le chlorure du même radical avec du cyanure d'argent ou de mercure.

$$\left.\begin{matrix}\text{C}^7\text{H}^5\text{O}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\text{CAz}\\ \text{Ag}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\text{Ag}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\text{C}^7\text{H}^5\text{O}\\ \text{CAz}\end{matrix}\right\}$$

Chlorure de benzoïle. — Cyanure d'argent. — Chlorure d'argent. — Cyanure de benzoïle.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\CAz\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}$$

Cyanure de benzoïle. — Hydrogène. — Acide cyanhydrique. — Aldéhyde benzoïque.

Récemment M. Lippemann a rendu cette méthode plus directe encore. Il a préparé l'aldéhyde benzoïque en faisant agir sur le chlorure de benzoïle l'hydrogène naissant dégagé par le moyen de l'amalgame de sodium et d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux parfaitement sec. Cette dernière précaution est indispensable, parce que le chlorure de benzoïle est décomposé par l'eau. Cette réaction ne réussit ni avec le chlorure d'acétyle ni avec le chlorure de succinyle.

Ajoutons enfin que M. Chiozza avait obtenu, bien avant, l'aldéhyde benzoïque par l'action du chlorure de benzoïle sur l'hydrure de cuivre, procédé qui, du reste, donna si peu de produit qu'il fut impossible d'en recueillir assez pour en faire l'analyse.

$$2\left(C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\right) + Cu^2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + 2\left(C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\C\left\{\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\right) + Cu^2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$$

Chlorure de benzoïle. — Hydrure de cuivre. — Aldéhyde benzoïque. — Proto-chlorure de cuivre.

Il restait donc, pour pouvoir remonter la série homologue, à transformer les aldéhydes en alcools. Relativement à la série aromatique, ce problème fut résolu en 1853 par M. Cannizzaro. Ce chimiste démontra qu'en présence d'une solution alcoolique de potasse, l'essence d'amande amère (aldéhyde benzoïque), se transforme en benzoate de potasse et alcool benzoïque.

$$2\left(C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\C\left\{\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\C\left\{\begin{matrix}O\\OK\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\C\left\{\begin{matrix}H^2\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Aldéhyde benzoïque. — Potasse. — Benzoate de potasse. — Alcool benzylique.

Plus tard, en 1856, Kraut vit que cette réaction se produit également avec l'aldéhyde cuminique. Toutefois, le procédé n'était pas général : traitées par la potasse alcoolique, les aldéhydes grasses se résinifient sans fournir la moindre trace de l'alcool correspondant.

En 1861, Fittig modifia un peu la méthode, et la rendit ainsi applicable à la série des acides gras. Sa modification consista à substituer l'hydrate de chaux à la solution alcoolique de potasse, il réussit ainsi à transformer l'aldéhyde œnanthylique en alcool heptylique. Enfin, M. Friedel, en 1862, convertit l'aldéhyde benzoïque en alcool benzylique, et M. Wurtz l'aldéhyde ordinaire en alcool vinique par le

moyen de l'hydrogène naissant développé à l'aide de l'eau acidulée et de l'amalgame de sodium. M. Friedel s'est assuré que ce procédé réussit avec les acétones et donne des alcools secondaires.

Le problème qui consistait à remonter d'un terme donné à un terme homologue supérieur, fut ainsi résolu dans la série grasse, mais il n'en fut pas de même dans la série aromatique.

M. Cannizzaro ayant en effet réussi à préparer un acide qui présentait la composition $C^8H^8O^2$ en faisant réagir la solution alcoolique de potasse sur le cyanure de benzoïle, s'aperçut que cet acide n'est point identique, mais simplement isomère avec l'acide toluique de Noad obtenu par l'oxydation du cymène ; il reconnut de plus que de ces deux acides, c'est celui de Noad qui est le véritable homologue de l'acide benzoïque. En effet, cet acide fournit une aldéhyde et un alcool de tous points analogues avec l'aldéhyde et l'alcool benzoïque, tandis que l'acide obtenu par la voie des cyanures fournit une aldéhyde qui a une grande tendance à se résinifier et qui ne se transforme jamais en alcool.

Dans la série grasse, il y a en outre plusieurs autres méthodes qui permettent, en partant d'une série, d'obtenir l'acide de la série supérieure. Une des plus importantes est celle qu'a découverte Wanklyn en 1858. Ce procédé consiste à préparer une combinaison du sodium avec un radical alcoolique, et à faire agir l'anhydride carbonique sur ce composé ; il y a addition directe, et il se fait un sel potassique d'un acide que l'on peut ensuite facilement isoler de son sel.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Na \end{matrix}\right\} + C\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right. = C\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ O \\ ONa \end{matrix}\right.$$

Sodium-éthyle. Anhydride carbonique. Propionate sodique.

$$\left.\begin{matrix} CH^3 \\ Na \end{matrix}\right\} + C\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right. = C\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ O \\ ONa \end{matrix}\right.$$

Sodium-méthyle. Anhydride carbonique. Acétate de soude.

Cette méthode paraît assez générale, surtout depuis que M. Frankland a montré que l'on peut obtenir les composés sodiques des radicaux de tous les alcools gras, en soumettant à l'action du sodium les composés des mêmes radicaux avec le mercure, composés qui sont très-faciles à obtenir. Ce procédé de Frankland pourra peut-être devenir utile dans la série aromatique, où jusqu'ici on n'a pas pu combiner les radicaux alcooliques avec le sodium.

La méthode synthétique découverte par Wanklyn n'a point été essayée dans la série aromatique ; mais il en est une qui est due à M. Harnitz-Harnitzky, et qui est tout à fait générale. Ce chimiste l'a en effet découverte en 1864, en opérant dans la série aromatique, et en 1865, il a démontré qu'elle s'étend aussi à la synthèse des acides gras.

La méthode de M. Harnitz-Harnitzky, repose sur l'action que l'oxychlorure de carbone exerce sur le gaz des marais et sur ses homologues, ou sur la benzine et ses homologues. Il se fait dans ce cas une double décomposition dans laquelle il se produit une molécule d'acide chlorhydrique, tandis que les deux résidus s'unissent en donnant naissance à un chlorure acide. Ce chlorure, traité par l'eau, échange son chlore contre de l'oxhydryle et se transforme dans l'acide cherché.

1° $$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Oxychlorure de carbone.}}{C\left\{\begin{matrix}O\\Cl^2\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure de benzolle.}}{C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.}$$

2° $$\underset{\text{Chlorure de benzolle.}}{C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\C\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.}$$

M. Harnitz-Harnitzky n'ayant réalisé dans la série aromatique que la synthèse de l'acide benzoïque, lequel ne peut pas avoir d'isomères, on ignore si dans les séries supérieures il donnerait les vrais homologues de l'acide benzoïque, ou des acides identiques avec ceux qui dérivent des éthers cyanhydriques aromatiques. Il est même assez probable que c'est la dernière supposition qui serait la vraie.

Nous ne possédions donc aucune méthode à l'aide de laquelle nous pussions remonter directement de l'acide benzoïque à ses vrais homologues, lorsqu'en 1866 M. Kékulé en a publié une.

Cette méthode de M. Kékulé consiste à faire agir simultanément à chaud le sodium et l'anhydride carbonique sur les dérivés monobromés faits à froid de la benzine et de ses homologues.

$$\underset{\text{Toluène.}}{C^6\left\{\begin{matrix}Br\\H^4\\CH^3\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Bromure de sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide toluique de Noad.}}{C^6\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}ONa\\O''\end{matrix}\right.\\H^4\\CH^3,\end{matrix}\right.}$$

On conçoit facilement le résultat obtenu par M. Kékulé si l'on

songe que, dans les dérivés monobromés faits à froid des hydrocarbures aromatiques, le brome se substitue à l'hydrogène de la chaîne principale; une conséquence naturelle de ce fait est que le groupe CO^2H se trouve aussi substitué à l'hydrogène de la chaîne principale, ce qui caractérise les vrais homologues de l'acide benzoïque, au lieu d'être substitué à l'hydrogène d'une chaîne latérale, ce qui est le cas pour les acides obtenus au moyen des cyanures.

Enfin, dans le courant de l'année 1865, MM. Frankland et Duppa ont découvert une fort jolie réaction qui permet de transformer directement l'acide acétique dans ses homologues supérieurs. A cet effet, ils font agir le sodium sur l'acétate d'éthyle : le sodium se substitue à 1 ou à 2 atomes d'hydrogène du radical acétyle, et en faisant agir l'iodure de méthyle ou d'éthyle sur le produit mono ou disodé ainsi préparé, on obtient de l'iodure potassique, et les éthers éthyliques de divers acides homologues de l'acide acétique.

$$2\left(C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + 2\left(C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H\\H\\Na\end{matrix}\right.\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\right)$$

Acétate d'éthyle. — Sodium. — Hydrogène. — Éther sodacétique.

$$C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H\\Na\\Na\end{matrix}\right.\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

Acétate d'éthyle. — Sodium. — Hydrogène. — Éther disodacétique.

$$C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H\\H\\Na\end{matrix}\right.\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Na\\I\end{matrix}\right\} + C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H\\H\\C^2H^5\end{matrix}\right.\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

Éther sodacétique. — Iodure d'éthyle. — Iodure de sodium. — Butyrate (éthacétate) d'éthyle.

$$C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H\\Na\\Na\end{matrix}\right.\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\I\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\I\end{matrix}\right\}\right) + C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

Éther disodacétique. — Iodure de méthyle. — Iodure sodique. — Butyrate (diméthacétate) d'éthyle.

$$\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{Na}\\ \mathrm{Na}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\\ \mathrm{I}\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{I}\end{matrix}\right\}\right) + \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\end{matrix}\right.$$

Éther disodacétique. — Iodure d'éthyle. — Iodure de sodium. — Caproate (diéthacétate) d'éthyle.

On voit que des acides de même composition peuvent prendre naissance également bien, lorsque dans l'éther acétique on substitue un d'éthyle à un d'hydrogène ou deux de méthyle à deux d'hydrogène. Il est fort probable que ces acides sont seulement isomères, c'est une question intéressante que M. Frankland se propose de résoudre; ce chimiste espère aussi pouvoir généraliser son procédé en l'employant dans la série aromatique.

Jusqu'ici, nous avons vu de quelle manière s'opère la synthèse des hydrocarbures, des alcools, des aldéhydes et des acides monoatomiques, mais nous n'avons point encore parlé de la synthèse des composés polyatomiques.

On peut imaginer deux méthodes synthétiques pour résoudre cette question; l'une d'elles consisterait à préparer les composés polyatomiques d'une série au moyen des composés monoatomiques de la même série; la seconde, au contraire, consisterait à préparer les composés polyatomiques d'une série à l'aide des composés polyatomiques d'une série inférieure. Il existe des procédés qui correspondent à ces deux méthodes. Toutefois, si l'on voulait remonter une série homologue d'une extrémité à l'autre, il faudrait toujours passer par l'intermédiaire des composés monoatomiques. Sans cela, dans la série des acides gras, tout au moins, la synthèse se trouverait interrompue, attendu que d'un acide polyatomique de cette série, on ne sait pas encore passer à l'alcool qui lui correspond.

Les alcools diatomiques n'ont été préparés jusqu'ici que dans la série grasse; deux procédés synthétiques peuvent servir à les préparer.

Le plus important de ces procédés découvert en 1859 par M. Wurtz, consiste à combiner l'éthylène ou un de ses homologues avec le brome ou l'iode, puis à faire agir l'acétate d'argent ou de potassium sur le bromure ou l'iodure obtenu; deux oxacétyles se substituent alors à deux atomes du métalloïde halogène, et l'on obtient ainsi un éther diacétique qui, saponifié par une base, fournit l'alcool diatomique cherché.

1° $$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^{4''}} + \underset{\text{Brome.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\Br^2\end{matrix}\right\}}$$

2° $$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\Br^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acétate de potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Glycol diacétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Bromure de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right)}$$

3° $$\underset{\text{Glycol diacétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Glycol.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Acétate de potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Le second procédé qui permet de préparer synthétiquement les glycols est dû à M. Carius, et date de 1863. Il est fondé sur ce fait que l'éthylène et ses homologues s'unissent directement à l'acide hypochloreux, en donnant une chlorhydrine du glycol qui leur correspond. Cette monochlorhydrine, soumise ensuite aux actions successives de l'acétate d'argent et des alcalis, donne le glycol cherché.

$$\underset{\text{Amylène.}}{C^5H^{10''}} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Chlorhydrine amylénique.}}{C^5\left\{\begin{matrix}OH\\H^{10}\\Cl\end{matrix}\right.}$$

La synthèse des glycols est donc liée à celle de l'éthylène et de ses homologues, et bien qu'exceptionnellement M. Caventou ait réussi à préparer le glycol ordinaire en substituant le bromure d'éthyle bromé au bromure d'éthylène, on peut affirmer d'une manière générale que, là où ces hydrocarbures sont inconnus, les glycols le sont aussi. Or, comme ces hydrocarbures qui s'obtiennent si facilement dans la série grasse, en soumettant les alcools monoatomiques à des actions déshydratantes, n'ont jamais pu être préparés dans la série aromatique, on n'a pas pu non plus préparer les glycols de cette série.

Les alcools triatomiques n'ont point été jusqu'à ce jour obtenus par synthèse, à l'exception, toutefois, de l'amylglycérine qui a été découverte par M. Baüer en 1861. Ce chimiste, pour la préparer, chauffa du bromure d'amylène bromé avec deux molécules d'acétate d'argent, et saponifia ensuite le produit de la réaction à l'aide de la potasse caustique; le corps qui résulta de cette réaction fut l'amylglycol monobromé. Ce corps, chauffé avec un excès de potasse, échangea son brome contre de l'oxhydryle et se convertit en amylglycérine.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9Br\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^5H^9\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$$

Amyl-glycol monobromé. — Potasse. — Bromure de potassium. — Amyl-glycérine.

On a également fait la synthèse d'un alcool d'une atomicité supérieure à trois, mais d'un seul. Cet alcool n'est autre que l'alcool tétratomique correspondant à la formule $C^5H^8O^4$. Il a été découvert en 1865 par Carius, qui l'a nommé propyl-phycite. Pour préparer ce corps, M. Carius a fait agir l'acide hypochloreux sur l'épichlorhydrine glycérique ; les deux corps se sont combinés en donnant une dichlorhydrine de la propyl-phycite; il a ensuite préparé l'alcool à l'aide de cette dichlorhydrine par le même procédé qui sert à obtenir les glycols à l'aide de leurs dibromhydrines ; l'équation suivante rend compte de cette synthèse.

$$C^5H^5ClO + ClHO = (C^5H^4)^{IV}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.$$

Épichlorhydrine glycérique. — Acide hypochloreux. — Propyl-phycite dichlorhydrique.

La synthèse des acides polyatomiques est plus avancée que celle des alcools de même atomicité. Nous nous occuperons d'abord des acides diatomiques.

Ces acides se divisent en deux classes ; l'une comprend ceux qui renferment un résidu d'eau alcoolique et un résidu d'eau acide, et dans la molécule desquels entrent par conséquent trois atomes d'oxygène ; la deuxième comprend ceux qui contiennent quatre atomes d'oxygène et qui renferment deux oxhydryles, acides tous deux, c'est-à-dire unis avec le carbonyle CO. L'acide glycolique $C^2H^4O^3$ et l'acide lactique $C^3H^6O^3$ servent de type à la première classe ; l'acide oxalique $C^2H^2O^4$ et l'acide succinique $C^4H^6O^4$ sont les types de la seconde.

Les acides de la première classe, c'est-à-dire les acides diatomiques et monobasiques peuvent être préparés : 1° au moyen des glycols correspondants ; 2° au moyen des acides monoatomiques dont ils ne diffèrent que par un atome d'oxygène ; 3° en employant les glycols qui renferment CH^2 de moins qu'eux ; 4° en faisant usage des hydrocarbures analogues à l'éthylène ; 5° en se servant des aldéhydes dérivées des alcools monoatomiques ; 6° au moyen de l'acide oxalique ; 7° dans la série aromatique au moyen des phénols monoatomiques.

Le premier de ces procédés est dû à M. Wurtz. Ce chimiste dé-

couvrit en 1859, que, sous l'influence du noir de platine, le glycol ordinaire donne de l'acide glycolique, et le propyl-glycol de l'acide lactique.

$$\underset{\text{Glycol.}}{C^2\left\{\begin{matrix}OH\\H^4\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide glycolique.}}{C^2\left\{\begin{matrix}OH\\O\\H^2\\OH\end{matrix}\right.}$$

Toutefois, avec les glycols plus riches en carbone que le propyl-glycol, l'oxydation ne marche pas aussi régulièrement; une partie du carbone et de l'hydrogène se séparent complétement du groupe, et, au lieu de l'acide cherché, il se produit un homologue inférieur de cet acide.

$$\underset{\text{Amyl-glycol.}}{2\left(C^5\left\{\begin{matrix}OH\\H^{10}\\OH\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Oxygène.}}{5\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide butylactique.}}{2\left(C^4\left\{\begin{matrix}OH\\O\\H^6\\OH\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Eau.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^2}$$

Le second procédé découvert par Hofmann et Kékulé, consiste à préparer les dérivés monobromés des acides monoatomiques, et à les faire bouillir ensuite avec de l'eau et de l'oxyde d'argent; il se produit alors du bromure d'argent en même temps qu'un acide qui renferme un atome d'oxygène de plus que celui qui a servi à le préparer.

$$\underset{\text{Acide bromobutyrique.}}{2\left(C^4\left\{\begin{matrix}OH\\O\\H^6\\Br\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Acide oxybutyrique.}}{2\left(C^4\left\{\begin{matrix}OH\\O\\H^6\\OH\end{matrix}\right.\right)}$$

Dans la série aromatique, on peut encore transformer les acides monoatomiques, en acides diatomiques et monobasiques, en préparant les dérivés mononitrés des premiers de ces acides, réduisant ces dérivés par l'hydrogène naissant, et soumettant l'amide qui prend ainsi naissance à l'action de l'acide azoteux.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\O\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide azotique.}}{\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide nitrobenzoïque.}}{C^6\left\{\begin{matrix}AzO^2\\H^4\\O\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

$$\mathrm{C}^6\left\{\begin{matrix}\mathrm{AzO}^2\\ \mathrm{H}^4\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right. + 3\left(\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right) + \mathrm{C}^6\left\{\begin{matrix}\mathrm{AzH}^2\\ \mathrm{H}^4\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.$$

Acide nitrobenzoïque. — Hydrogène. — Eau. — Acide benzamique.

$$\mathrm{C}^6\left\{\begin{matrix}\mathrm{AzH}^2\\ \mathrm{H}^4\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right. + \mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}\mathrm{Az}\\ \mathrm{Az}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \quad \mathrm{C}^6\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H}^4\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.$$

Acide benzamique. — Acide azoteux. — Azote. — Eau. — Acide oxybenzoïque.

Le troisième procédé qui était facile à prévoir, a été employé pour la première fois par Wislicenus en 1863. Il consiste à préparer la monocyanhydrine d'un glycol au moyen de la monochlorhydrine du même corps et du cyanure d'argent, et à faire réagir ensuite à chaud cette monocyanhydrine sur l'hydrate potassique dissous dans l'alcool; la réaction est la même que celle dans laquelle les cyanures des radicaux alcooliques monoatomiques se transforment en acides monoatomiques.

$$\mathrm{C}^2\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H}^2\\ \mathrm{H}^2\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{CAz}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\} = \mathrm{C}^2\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H}^2\\ \mathrm{H}^2\\ \mathrm{CAz}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$$

Monochlorhydrine du glycol. — Cyanure de potassium. — Monocyanhydrine du glycol. — Chlorure potassique.

$$\mathrm{C}^2\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H}^2\\ \mathrm{H}^2\\ \mathrm{CAz}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \mathrm{C}^2\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H}^2\\ \mathrm{H}^2\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{OK}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Monocyanhydrine du glycol. — Hydrate potassique. — Eau. — Ammoniaque — Lactate de potasse.

Dans le quatrième procédé, qui a été découvert par M. Lippemann, en 1863, on tire parti de la combinaison directe qui a lieu lorsqu'on fait réagir l'éthylène ou ses homologues sur l'oxychlorure de carbone, combinaison qui donne naissance au dichlorure du radical d'un acide diatomique et monobasique de la série supérieure à celle dont faisait partie l'hydrocarbure employé. On sait que, par l'eau, les dichlorures se convertissent en acide chlorhydrique et en un acide monoatomique monochloré qui, traité ensuite par la potasse ou par l'eau et l'oxyde d'argent, fournit l'acide diatomique cherché.

$$\mathrm{C}^2\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}^2\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right. + \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{Cl}^2\end{matrix}\right. = \mathrm{C}^2\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{H}^2\\ \hline \mathrm{H}^2\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Éthylène. Oxychlorure de carbone. Chlorure de lactyle.

$$\mathrm{C}^2\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{H}^2\\ \hline \mathrm{H}^2\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \mathrm{C}^2\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{H}^2\\ \hline \mathrm{H}^2\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$$

Chlorure de lactyle. Eau. Acide chloropropionique. Acide chlorhydrique.

$$\mathrm{C}^2\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{H}^2\\ \hline \mathrm{H}^2\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \mathrm{KCl} + \mathrm{C}^2\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H}^2\\ \hline \mathrm{H}^2\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Acide chloropropionique. Potasse. Chlorure de potassium. Acide lactique.

Le cinquième procédé, connu depuis longtemps, consiste à abandonner à soi-même un mélange d'une aldéhyde correspondante à un acide monoatomique, d'acide cyanhydrique et d'eau, auquel on ajoute un peu d'acide chlorhydrique pour faciliter la réaction. Dans ce cas, tantôt il se produit une amide que l'acide azoteux transforme en un des acides dont il est question, et tantôt cet acide se produit directement.

1°

$$\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CH}^3\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Az}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right.\\ \mathrm{H}^2\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{AzH}^2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Aldéhyde. Acide cyanhydrique. Eau. Alanine.

$$\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right.\\ \mathrm{H}^2\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{AzH}^2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + \mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}\mathrm{Az}\\ \mathrm{Az}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \quad \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right.\\ \mathrm{H}^2\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Alanine. Acide azoteux. Azote. Eau. Acide lactique.

$$2^{\circ}\quad \mathrm{C}^{6}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}^{5}\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Az}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right) = \mathrm{C}^{6}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}^{5}\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{OH}\\ \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}''\\ \mathrm{OAzH}^{4}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Aldéhyde benzoïque. — Acide cyanhydrique. — Eau. — Formo-benzoïlate d'ammonium.

Le sixième procédé a été découvert en 1863 par Frankland, et il consiste dans la substitution de radicaux d'alcools à une partie de l'oxygène qui est directement uni au carbone dans l'acide oxalique. Pour cela on fait agir le zinc-éthyle ou le zinc-méthyle sur l'oxalate diéthylique; il se forme ainsi un leucate zinco-éthylique, lequel traité par l'eau, donne du leucate d'éthyle et de l'hydrate de zinc.

$$2\left(\begin{matrix}\mathrm{C}\\ \mathrm{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OC^2H^5}\\ \mathrm{O}\\ \hline \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{matrix}\right.\right) + 2\left(\mathrm{Zn}''\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right.\right) = \mathrm{Zn}''\left\{\begin{matrix}\mathrm{OC^2H^5}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{C}\\ \mathrm{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OC^2H^5}\\ \mathrm{O}\\ \hline (\mathrm{C^2H^5})^2\\ \mathrm{O}\quad \mathrm{Zn}''\\ \mathrm{O}\\ \hline (\mathrm{C^2H^5})^2\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{matrix}\right.\right\}$$

Oxalate d'ethyle. — Zinc-éthyle — Éthylate de zinc. — Éther zinco-leucique

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}\\ \mathrm{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OC^2H^5}\\ \mathrm{O}\\ \hline (\mathrm{C^2H^5})^2\\ \mathrm{O}\quad \mathrm{Zn}''\\ \mathrm{O}\\ \hline (\mathrm{C^2H^5})^2\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{matrix}\right.\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \mathrm{Zn}''\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}\mathrm{C}\\ \mathrm{C}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ (\mathrm{C^2H^5})^2\\ \hline \mathrm{O}\\ \mathrm{OC^2H^5}\end{matrix}\right.\right)$$

Éther zinco-leucique. — Eau. — Hydrate de zinc. — Leucate d'éthyle.

Le leucate d'éthyle étant ensuite saponifié au moyen de l'hydrate de baryte, fournit de l'alcool et de l'acide leucique.

Au lieu de préparer séparément le zinc-méthyle, il est plus commode de faire agir simultanément, sur l'éther oxalique, du zinc en poudre et de l'iodure de méthyle ou d'éthyle. Si, au lieu d'iodure d'éthyle ou de méthyle, on emploie un mélange de ces deux éthers, on obtient de l'acide étho-méthoxalique, c'est-à-dire de l'acide oxalique dont un atome d'oxygène est remplacé à la fois par un méthyle et par un éthyle.

Il est peu probable que les acides ainsi préparés soient identiques avec ceux que l'on obtient par les autres méthodes.

Les quatre premiers et le sixième procédés ont été exclusivement employés jusqu'à ce jour dans la série des acides gras, le cinquième est général, et le septième n'est applicable qu'à la série aromatique; il a été employé pour la première fois par Kolbe en 1860. Il consiste à faire agir simultanément l'anhydride carbonique et le sodium sur les phénols : le sodium se substitue à l'hydrogène du phénol, et l'anhydride carbonique se fixe sur le phénate sodique ainsi produit. Il se fait, dans ce cas, un sel sodique, à l'aide duquel on prépare facilement l'acide désiré.

$$\underset{\text{Thymate de soude.}}{C^{10}H^{13}NaO} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} = \underset{\text{Thymotate de soude.}}{C^{11}H^{13}NaO^3}$$

Les acides obtenus par cette dernière méthode renferment un oxydryle phénique au lieu de l'oxhydryle alcoolique que renferment ceux préparés par les autres méthodes.

La synthèse des acides diatomiques et bibasiques est beaucoup moins avancée, elle n'est possible que dans la série grasse, et seulement par trois méthodes.

La première méthode a été découverte par M. Wurtz, elle consiste à oxyder le glycol par l'acide azotique. Cet alcool échange alors H^4 contre O^2 et se convertit en acide oxalique. Malheureusement ce degré d'oxydation est toujours dépassé lorsqu'au lieu du glycol ordinaire on emploie un autre glycol. Au lieu d'un homologue de l'acide oxalique, on obtient encore dans ce cas de l'acide oxalique en même temps que des produits complétement brûlés, tels que l'eau et l'anhydride carbonique. Cette méthode ne peut donc servir qu'à la synthèse de l'acide oxalique.

Dans la seconde méthode, découverte par Maxwell Simpson, en 1860, on fait chauffer la dicyanhydrine d'un glycol avec la potasse caustique ; il se dégage alors de l'ammoniaque en même temps que le sel dipotassique de l'acide cherché prend naissance. L'acide ainsi préparé appartient à une série supérieure de deux termes à celle dont la dicyanhydrine employée faisait partie.

Les dicyanhydrines destinées à ces synthèses se préparent en chauffant les dibromhydrines avec une solution alcoolique de cyanure potassique.

$$(C^3H^6)''\left\{\begin{matrix}CAz\\CAz\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\right) + (C^3H^6)''\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}OK\\O''\end{matrix}\right.\\C\left\{\begin{matrix}O''\\OK\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Dicyanhydrine propylénique. — Potasse. — Eau. — Ammoniaque. — Pyrotartrate de potasse.

La troisième méthode qui probablement deviendra générale, est due à Kolbe et à Mulher qui l'ont découverte en même temps. Ces chimistes s'en sont servis pour préparer l'acide malonique, en 1863. A cet effet, ils ont chauffé l'acide chloracétique avec le cyanure d'argent et il s'est fait dans ces conditions un acide cyanacétique, lequel, bouilli avec de la potasse, s'est converti en malonate de potasse et en ammoniaque.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O\\H^2\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CAz\\Ag\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O\\H^2\\CAz\end{matrix}\right.$$

Acide chloracétique. — Cyanure d'argent. — Chlorure d'argent. — Acide cyanacétique.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O\\H^2\\CAz\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = AzH^3 + \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OK\\O\\H^2\\C\left\{\begin{matrix}O\\OK\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Acide cyanacétique. — Hydrate potassique. — Ammoniaque. — Malonate potassique.

Les acides triatomiques qui correspondent aux glycérines sont fort peu connus, un d'eux, l'acide glycérique a été obtenu par Debus, en oxydant la glycérine avec l'acide azotique.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + O^2 = \left.\begin{matrix}C^3H^3O\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Glycérine. — Oxygène. — Acide glycérique. — Eau.

Un autre acide, mais celui-ci triatomique et tribasique répondant à la formule $C^6H^3O^6$, l'acide carballylique, a été préparé par Maxwell Simpson, au moyen de la tricyanhydrine glycérique et des alcalis.

$$(C^3H^5)'''\left\{\begin{matrix}CAz\\CAz\\CAz\end{matrix}\right. + 3\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 3AzH^3$$

Tricyanhydrine glycérique. — Potasse. — Eau. — Ammoniaque.

$$+ (C^6H^5)'''\left\{\begin{matrix}CO^2K\\CO^2K\\CO^2K\end{matrix}\right.$$

Carballylate de potassium.

En outre, les acides triatomiques et monobasiques peuvent être obtenus par l'action de l'oxyde d'argent humide sur les dérivés bichlorés ou bibromés des acides monoatomiques, cela paraît du moins pouvoir se déduire des expériences de MM. Friedel et Machuca. Ces chimistes sont parvenus à préparer l'acide dioxybutyrique par ce moyen.

$$\underset{\text{Acide dibromobutyrique.}}{C^4H^6Br^2O^2} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2AgBr} + \underset{\text{Acide dioxybutyrique.}}{C^4H^8O^4}$$

Enfin, un acide triatomique et bibasique, l'acide malique, a été préparé en 1860 par Kékulé d'une part, et par Perkin et Duppa de l'autre, au moyen de l'acide bromo-succinique et de l'oxyde d'argent humide.

$$\underset{\text{Acide bromosuccinique.}}{2\left(C^4\left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \\ H^2 \\ H.Br \\ O'' \\ OH \end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{\left.\begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2\left(\left.\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}\right\}\right)}$$

$$+ \underset{\text{Acide malique.}}{2\left(C^4\left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \\ H^2 \\ H\ OH \\ O \\ OH \end{matrix}\right.\right)}$$

On sait qu'il existe fort peu d'acides d'une atomicité supérieure à trois, et que les mieux connus parmi ceux qui existent, sont l'acide tartrique $C^4H^6O^6$, un homologue de ce dernier resté jusqu'à ce jour sans nom $C^5H^8O^6$, l'acide citrique $C^6H^8O^7$ et l'acide gallique $C^7H^6O^5$. A l'exception de l'acide citrique, tous ces acides ont été obtenus synthétiquement : l'acide tartrique et son homologue résultent de l'action de l'oxyde d'argent sur les acides dibromo-succinique et dibromo-pyrotartrique, et l'acide gallique se produit lorsqu'on traite de la même manière l'acide dibromo-salicylique.

$$C^4\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\H.Br\\H.Br\\O''\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = C^4\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\H.OH\\H.OH\\O''\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right)$$

Acide dibromosuccinique. Oxyde d'argent. Eau. Acide tartrique. Bromure d'argent.

$$C^5\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\H^2\\H.Br\\H.Br\\O''\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = C^5\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\H^2\\H.OH\\H.OH\\O''\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right)$$

Acide dibromopyrotartrique. Oxyde d'argent. Eau. Acide innominé. Bromure d'argent.

$$C^6\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}OH\\O''\end{matrix}\right.\\Br\\Br\\H^2\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = C^6\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}OH\\O''\end{matrix}\right.\\OH\\OH\\H^2\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right)$$

Acide dibromosalicylique. Oxyde d'argent. Eau. Acide gallique. Bromure d'argent.

La synthèse de l'acide tartrique a été faite en 1860 par M. Kékulé, d'une part, et par MM. Perkin et Duppa, de l'autre; celle de l'homologue de l'acide tartrique est due à M. Kékulé qui l'a réalisée en 1862, et enfin celle de l'acide gallique a été faite par MM. Kolbe et Lautemann en 1861.

A côté de la série des acides gras se trouve une série dont l'acide acrylique est le type, les acides de cette série répondent à la formule générale $C^nH^{2n-2}O^2$. On en connaissait déjà cinq qui, jusqu'ici, ne sont pas obtenus synthétiquement, et qui sont l'acide acrylique $C^3H^4O^2$, l'acide crotonique $C^4H^6O^2$, l'acide angélique $C^5H^8O^2$, l'acide pyrotérébique $C^6H^{10}O^2$ et l'acide oléique $C^{18}H^{34}O^2$.

M. Frankland, par un travail publié en juillet 1865, a enrichi la science de trois nouveaux acides isomères avec es acides crotonique, angélique et pyrotérébique; de plus, les propriétés de ces acides lui ont permis de déterminer les rapports qui existent entre

ces composés nouveaux et leurs isomères naturels d'une part, entre ces composés nouveaux et les acides gras d'autre part. Ces relations ont fait entrevoir à M. Frankland un procédé synthétique non encore mis en œuvre, et à l'aide duquel il réalisera probablement la synthèse des acides naturels de cette série.

Nous avons déjà vu comment M. Frankland est parvenu à substituer les radicaux alcooliques à une partie de l'oxygène qui, dans l'acide oxalique, est directement uni au carbone, et à obtenir ainsi des homologues de l'acide lactique; il a préparé de cette manière les acides diméthoxalique, étho-méthoxalique et diéthoxalique.

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \\ \hline O'' \\ OH \end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ CH^3 \\ CH^3 \\ \hline O'' \\ OH \end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ CH^3 \\ C^2H^5 \\ \hline O'' \\ OH \end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ \hline O'' \\ OH \end{matrix}\right.$$

Acide oxalique. — Acide diméthoxalique. — Acide étho-méthoxalique. — Acide diéthoxalique.

Soumis à l'influence du protochlorure de phosphore ou de l'anhydride phosphorique, les éthers éthyliques de ces trois acides perdent une molécule d'eau ; cette eau se forme aux dépens d'un des oxhydryles que renfermait l'acide employé, et d'un atome d'hydrogène pris à un des radicaux alcooliques.

Ainsi l'on a :

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ \hline O'' \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right. = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}O + C^2\left\{\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^5 \\ \hline O'' \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.$$

Diéthoxalate d'éthyle. — Eau. — Éthyl-crotonate d'éthyle.

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ C^2H^5 \\ CH^3 \\ \hline O'' \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right. = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ CH^3 \\ \hline O'' \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.$$

Étho-méthoxalate d'éthyle. — Eau. — Méthyl-crotonate d'éthyle.

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ CH^3 \\ CH^3 \\ \hline O'' \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right. = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} CH^{2''} \\ CH^3 \\ \hline O'' \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.$$

Diméthoxalate d'éthyle. — Eau. — Méthacrylate d'éthyle.

Ces divers éthers peuvent être facilement saponifiés par une solution alcoolique de potasse, et donnent ainsi naissance à trois acides parfaitement cristallisés.

Dans la formation de ces acides, on voit que le groupe C^2 hexatomique reste saturé. En effet, s'il perd ΘH, les radicaux éthyle ou méthyle, qui étaient monoatomiques, deviennent diatomiques en perdant H, et l'équilibre de la molécule est rétabli.

Chauffés avec de la potasse à 180°, les trois acides synthétiques dont nous parlons se dédoublent en deux acides de la série grasse avec dégagement d'hydrogène, comme le font les acides naturels qui leur sont isomères. Dans ce cas, l'acide éthyl-crotonique donne de l'acide butyrique et de l'acide acétique ; l'acide méthyl-crotonique, de l'acide propionique et de l'acide acétique ; l'acide métacrylique enfin, de l'acide propionique et de l'acide formique.

Ces réactions s'expliquent fort bien si l'on admet que le radical diatomique contenu dans chacun de ces acides s'échange contre H^2, en donnant un premier acide gras, tandis que ce radical s'unit à Θ^2 et donne un second acide gras. Si l'on prend en effet deux molécules de potasse caustique, les deux atomes d'oxygène que renferment ces deux molécules réunies, s'unissent au radical diatomique en question, et les deux atomes d'hydrogène de la potasse se substituent à ce radical. On a ainsi les deux acides gras, lesquels en présence du potassium restant de la potasse, forment des sels potassiques et dégagent H^2.

$$C^2\left\{\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^5 \\ \overline{\Theta''} \\ \Theta H \end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}\Theta\Big) = C^2\left\{\begin{matrix} H^2 \\ C^2H^5 \\ \overline{\Theta''} \\ \Theta K \end{matrix}\right. + C^2\left\{\begin{matrix} H^5 \\ \overline{\Theta''} \\ \Theta K \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$$

Acide éthylcrotonique.	Hydrate potassique.	Butyrate potassique.	Acétate de potasse.	Hydrogène.

Il est vrai que dans les cas où les radicaux qui se trouvent dans la formule au-dessus et au-dessous de la ligne horizontale, renferment un nombre d'atomes de carbone différent, on pourrait encore admettre que la réaction résulte du dédoublement de la molécule C^2, avec laquelle tous les radicaux sont unis. Alors, en effet, les produits qui doivent théoriquement s'obtenir sont les mêmes dans les deux hypothèses :

L'acide cinnamique du reste a été déjà obtenu par synthèse totale, et cela par deux procédés différents.

Le premier découvert en 1857, par Bertagnini, consiste à chauffer en vase clos un mélange de chlorure d'acétyle et d'essence d'amandes amères.

$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^4H^5\dot{O}Cl} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^7H^6O} = \underset{\text{Acide cinnamique.}}{C^9H^8O^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl}$$

Cette réaction ne peut pas être expliquée par nos formules de constitution. Elle s'accompagne probablement d'un bouleversement complet de la molécule.

Le second procédé fut découvert pendant la même année 1857, par M. Harnitz-Harnitzky. Ce chimiste ayant fait agir le benzoate de barium sur le chloracétène qu'il avait obtenu comme on sait en traitant l'aldéhyde par l'oxychlorure de carbone, obtint du chlorure de potassium et de l'acide cinnamique.

La réaction s'accomplit probablement en deux phases :

PREMIÈRE PHASE.

$$\underset{\text{Chloracétène.}}{C\left\{\begin{matrix}H^5\\ \overline{Cl}\\ :\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Benzoate de potassium.}}{C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\ C\left\{\begin{matrix}O''\\ OK\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Cinnamate de potassium.}}{C^6\left\{\begin{matrix}\left[C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H^5\\ \overline{H}\\ :\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\right]''\\ H^5\\ C\left\{\begin{matrix}O''\\ OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.}$$

DEUXIÈME PHASE.

$$\underset{\text{Cinnamate de potassium.}}{C^6\left\{\begin{matrix}\left[C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H^5\\ \overline{H}\\ :\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\right]''\\ H^5\\ C\left\{\begin{matrix}O''\\ OK\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}} + \underset{\text{Acide cinnamique.}}{C^6\left\{\begin{matrix}\left[C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H^5\\ \overline{H}\\ :\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\right]''\\ H^5\\ C\left\{\begin{matrix}O''\\ OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.}$$

Ces deux synthèses sont totales, puisque les acides benzoïque et acétique, et conséquemment leurs aldéhydes, ont été préparés synthétiquement.

Nous avons épuisé l'histoire des diverses méthodes générales, ou promettant de devenir telles, qui s'emploient pour faire la synthèse des composés organiques; nous parlerons maintenant par ordre de date de certaines synthèses restées isolées jusqu'à ce jour.

En 1860, les acétones qui, jusque-là, n'avaient été préparées que par la distillation des sels de chaux des acides monoatomiques, c'est-à-dire par un procédé analytique, furent préparées synthétiquement par Freund et Pebal, en faisant réagir le zinc-éthyle ou le zinc-méthyle sur le chlorure d'acétyle ou de tout autre radical d'acide.

$$\left.\begin{matrix}\text{CH}^3\\\text{CH}^3\end{matrix}\right\}\text{Zn}'' + 2\text{C}^2\text{H}^3\text{OCl} = \text{ZnCl}^2 + 2\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$$

Zinc-méthyle. Chlorure d'acétyle. Chlorure de zinc. Acétone.

Récemment, en 1865, M. Friedel a opéré la même synthèse en recourant à la réaction du méthylate de soude sur le chloracétène.

$$\left.\begin{matrix}\text{CH}^3\\\text{Na}\end{matrix}\right\}\text{O} + \text{C}^2\text{H}^3\text{Cl} = \text{C}^3\text{H}^6\text{O} + \text{NaCl}$$

Méthylate de soude. Chloracétène. Acétone. Chlorure de sodium.

Plus récemment encore, en 1866, M. Wanklyn a également préparé synthétiquement l'acétone : son procédé consiste à faire agir l'oxyde de carbone sur le sodium-méthyle. Le carbonyle CO'' se substitue au sodium, lequel devient libre.

$$2\text{CH}^3\text{Na} + \text{CO} = (\text{CO})''\left\{\begin{matrix}\text{CH}^3\\\text{CH}^3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\text{Na}\\\text{Na}\end{matrix}\right\}$$

Sodium-méthyle. Oxyde de carbone. Acétone. Sodium.

En 1861, Boutherow obtint, par synthèse, une substance qui lui parut être analogue aux sucres. Cette substance se produit en même temps que de l'acide formique, lorsqu'on chauffe le dioxy-méthylène avec de la chaux. Bien que l'analyse de ce corps n'ait pas donné des résultats bien concordants avec la formule qu'admet M. Boutherow, ce chimiste pense que cette formule est $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^6$; dans cette hypothèse la réaction s'explique très-bien. On a en effet :

$$4\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2 = \text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^6 + \text{CH}^2\text{O}^2$$

Dioxy-méthylène. Acide formique.

Cette nouvelle substance a reçu le nom de méthylénitane, afin de rappeler à la fois son origine et son analogie avec la mannitane.

Dans le courant de la même année 1861, Kolbe obtint l'acide formique en faisant passer un mélange d'anhydride carbonique et de sodium sur du potassium chauffé.

$$2CO^2 + H^2O + K^2 = CHKO^2 + \left.\begin{matrix} CO'' \\ H \\ K \end{matrix}\right\} O^2$$

Anhydride carbonique. — Eau. — Potassium. — Formiate de potasse. — Bicarbonate de potasse.

Encore pendant la même année 1861, MM. Lieben et Baüer réussirent à préparer plusieurs corps dont la molécule offre une complication supérieure à celle de leurs générateurs.

Ces chimistes ayant fait agir le chlore sur l'éther, y substituèrent deux atomes de chlore à deux atomes d'hydrogène, et donnèrent au composé qu'ils obtinrent le nom d'éther monochloré (*). Ce dernier, en réagissant sur le zinc-éthyle échange un atome de son chlore contre de l'éthyle, et donne un composé qui a pour formule $\left.\begin{matrix} C^2H^4(C^2H^5) \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\} O$.

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^4Cl \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Zn'' = \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} Zn'' + 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^4(C^2H^5) \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\} O\right)$$

Éther monochloré. — Zinc-éthyle. — Chlorure de zinc. — Éther chloro-éthylique.

L'éther chloro-éthylique chauffé en tubes clos avec une nouvelle quantité de zinc-éthyle, échange son atome de chlore contre de l'éthyle, et fournit de l'éther diéthylique.

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^4(C^2H^5) \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Zn'' = \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} Zn'' + 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^4(C^2H^5) \\ C^2H^4(C^2H^5) \end{matrix}\right\} O\right)$$

Éther chloro-éthylique. — Zinc-éthyle. — Chlorure de zinc. — Éther diéthylique.

Plus tard, en 1864, M. Lieben continuant l'étude de l'éther monochloré, parvint à substituer l'oxéthyle ou l'oxyméthyle à un ou à deux atomes de chlore. (Le produit dioxyméthylique n'a pas été obtenu.)

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4Cl \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} CH^3 \\ Na \end{matrix}\right\} O = 2\left(\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right) + \left.\begin{matrix} C^2H^4(CH^3O) \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\} O$$

Éther monochloré. — Méthylate de soude. — Chlorure sodique. — Éther chloroxyméthylique.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4Cl \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\} O + 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Na \end{matrix}\right\} O\right) = 2\left(\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right) + \left.\begin{matrix} C^2H^4(C^2H^5O) \\ C^2H^4(C^2H^5O) \end{matrix}\right\} O$$

Éther monochloré. — Éthylate de soude. — Chlorure de sodium. — Éther dioxéthylique.

Enfin, il y a quelques jours, M. Lieben vient de publier, dans les

(*) Mono et non bichloré parce que M. Malaguti avait désigné sous le nom d'éther bichloré celui dans lequel 4 atomes de chlore sont substitués à 4 d'hydrogène, alors que la formule de l'éther n'avait point encore été doublée.

annales allemandes, le résumé d'un travail remarquable. Ce travail prouve que les formules précédentes doivent être modifiées, le chlore, l'éthyle et le méthyle se trouvant substitués non à un atome d'hydrogène dans chaque éthyle, mais à deux atomes d'hydrogène dans le même éthyle. En effet, en soumettant le composé chloro-éthylique à l'action de l'acide iodhydrique concentré. M. Lieben a obtenu de l'iodure de butyle, de l'iodure d'éthyle et de l'iode. Cette réaction s'accomplit en deux phases :

PREMIÈRE PHASE.

$$\underset{\text{Éther chloro-éthylique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5.Cl.C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Iodure de butyle chloré.}}{\left.\begin{matrix}[C^2H^5.Cl.C^2H^5]\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I}$$

DEUXIÈME PHASE.

$$\underset{\text{Iodure de butyle chloré.}}{2\left(\left.\begin{matrix}[C^2H^5.Cl.C^2H^5]\\I\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Iode.}}{\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Iodure de butyle.}}{\left.\begin{matrix}[C^2H^4.C^2H^5]\\I\end{matrix}\right\}}$$

M. Lieben s'est demandé quelle est la constitution de l'alcool butyrique qui correspond à cet iodure de butyle. Pour résoudre ce problème il recherche d'abord combien il peut exister d'alcools butyliques isomères, et il trouve qu'il en peut exister quatre dont nous donnons ci-dessous les formules rationnelles.

$$\begin{array}{ccccccc}
\text{I} & & \text{II} & & \text{III} & & \text{IV}\\
C\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\OH\end{matrix}\right. & + & C\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\\H\\OH\end{matrix}\right. & & C\left\{\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\H\end{matrix}\right.\\H\\H\\OH\end{matrix}\right. & & C\left\{\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right.\\H\\H\\OH\end{matrix}\right.
\end{array}$$

Il établit ensuite que les formules I et III ne peuvent pas représenter la constitution de son alcool, puisque cet alcool renferme nécessairement dans sa molécule l'éthyle qui y a été introduit synthétiquement, et que ces formules correspondent à des corps qui ne renfermeraient pas ce radical.

Restent donc les formules II et IV.

Or, la formule IV est celle de l'alcool butyrique de fermentation. L'alcool de M. Lieben étant différent de ce dernier et paraissant plutôt se rapprocher du pseudo-alcool butylique de M. de Luynes. C'est la formule II qui représente sa constitution.

En 1862, M. Wurtz réalisa la synthèse de l'amylène en faisant agir l'iodure d'allyle sur le zinc-éthyle.

$$\underset{\text{Zinc-éthyle.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Iodure d'allyle.}}{2\left(\left\{\begin{matrix}C^3H^5\\I\end{matrix}\right.\right)} = \underset{\text{Iodure de sodium.}}{2\left(\left\{\begin{matrix}Na\\I\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Amylène.}}{2C^5H^{10}}$$

Plus tard, il a montré que l'on obtient les mêmes résultats en substituant au zinc-éthyle un mélange de sodium et d'iodure d'éthyle.

Dans le courant de la même année 1862, M. Linnemann réussit à combiner l'hydrogène naissant avec la glucose qu'il convertit en mannite.

$$\underset{\text{Glucose.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^6\\H^6\end{matrix}\right\}O^6} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Mannite.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^{8+1}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6}$$

En 1861, Lœvig, en faisant agir l'hydrogène naissant sur l'oxalate d'éthyle, obtint un nouvel acide qu'il nomma acide désoxalique, en même temps qu'un sucre fermentescible; il parvint en 1862 à décomposer l'acide désoxalique en anhydride carbonique et acide paratartrique, en le chauffant avec de l'acide sulfurique dilué qui paraît exercer une simple action de présence.

$$\underset{\text{Acide désoxalique.}}{C^5H^6O^8} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide paratartrique.}}{C^4H^6O^6}$$

Enfin, vers la fin de 1862, Mendius parvint à transformer les cyanures des radicaux alcooliques en amines d'une série supérieure d'un terme à la leur. A cet effet, il fixa sur les cyanures quatre molécules d'hydrogène, en les mettant en présence d'un mélange de zinc et d'acide sulfurique.

$$\left.\begin{matrix}\text{CAz}\\ \text{CH}^3\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^5\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Az}$$

Cyanure de méthyle. Hydrogène. Éthylamine.

En 1865, Boutlerow obtint un isomère de l'alcool butylique en faisant agir l'eau sur le produit de réaction de l'oxychlorure de carbone sur le zinc-méthyle. Le même corps se forme encore lorsqu'on substitue le chlorure d'acétyle à l'oxychlorure de carbone. On peut donc admettre que dans la première de ces réactions, un atome de méthyle se substitue à un atome de chlore, transformant ainsi l'oxychlorure de carbone en chlorure d'acétyle; et qu'ensuite, une seconde molélécule de zinc-méthyle entrant en réaction, deux atomes de méthyle se substituent à un atome d'oxygène. Il résulte de cette dernière action un corps chloré qui, au contact de l'eau, échange son chlore contre de l'oxhydryle et fournit l'isomère de l'alcool butylique dont nous parlons.

$$2\left(\text{C}\left\{\begin{matrix}\text{O}''\\ \text{Cl}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}\text{CH}^3\\ \text{CH}^3\end{matrix}\right\}\text{Zn}'' = \left.\begin{matrix}\text{Cl}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}\text{Zn}'' + 2\left(\text{C}\left\{\begin{matrix}\text{O}''\\ \text{CH}^3\\ \text{Cl}\end{matrix}\right.\right)$$

Oxychlorure de carbone. Zinc-méthyle. Chlorure de zinc. Chlorure d'acétyle.

$$\text{C}\left\{\begin{matrix}\text{O}''\\ \text{CH}^3\\ \text{Cl}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\text{CH}^3\\ \text{CH}^3\end{matrix}\right\}\text{Zn}'' = \text{ZnO} + \text{C}\left\{\begin{matrix}\text{CH}^3\\ \text{CH}^3\\ \text{CH}^3\\ \text{Cl}\end{matrix}\right.$$

Chlorure d'acétyle. Zinc-méthyle. Oxyde de zinc. Chlorure de méthyle triméthylé.

$$\text{C}\left\{\begin{matrix}\text{CH}^3\\ \text{CH}^3\\ \text{CH}^3\\ \text{Cl}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{O} = \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\} + \text{C}\left\{\begin{matrix}\text{CH}^3\\ \text{CH}^3\\ \text{CH}^3\\ \text{OH}\end{matrix}\right.$$

Chlorure de méthyle triméthylé. Eau. Acide chlorhydrique. Alcool méthylique triméthylé (triméthyl-carbinol)

En 1864, M. Bæyer, en faisant agir le sodium sur l'acide monochloracétique, a produit un acide trois fois plus compliqué que l'acide acétique, il lui a donné le nom d'acide acéconitique. Dans cette réaction, le sodium s'empare du brome, et les trois résidus s'unissent en perdant un atome d'hydrogène.

$$6\text{C}^2\text{H}^3\text{BrO}^2 + 3\left(\left.\begin{matrix}\text{Na}\\ \text{Na}\end{matrix}\right\}\right) = 6\left(\left.\begin{matrix}\text{Na}\\ \text{Br}\end{matrix}\right\}\right) + 2\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^6 + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}$$

Acide bromacétique. Sodium. Bromure sodique. Acide acéconitique. Hydrogène.

Toutefois, M. Bæyer, au lieu de se servir de l'acide bromacétique, trouve préférable de lui substituer le bromacétate d'éthyle; il obtient, par conséquent, au lieu de l'acide acéconitique libre, l'acéconitate triéthylique, qui fournit l'acide acéconitique lorsqu'on le saponifie.

En 1865, M. Schögen a produit synthétiquement un isomère de l'acide tartrique, différent de toutes les modifications jusqu'ici connues de cet acide. Pour obtenir ce résultat, il a combiné deux molécules d'acide cyanhydrique avec une molécule de glyoxal, et il a fait bouillir, avec de la potasse, le composé formé. Dans ces conditions, il s'est dégagé de l'ammoniaque, et il s'est produit un sel alcalin du nouvel acide que M. Schögen appelle acide glycotartrique.

$$\underset{\text{Glyoxal.}}{C^2H^2O^2} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{2CAzH} = \underset{\text{Glycotartrodiamide.}}{\left.\begin{matrix}(C^4H^2O^2)^{IV}\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2}$$

$$\underset{\text{Glycotartrodiamide.}}{\left.\begin{matrix}(C^4H^2O^2)^{IV}\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az\right)}$$

$$+ \underset{\text{Glycotartrate de potasse.}}{\left.\begin{matrix}(C^4H^2O^2)^{IV}\\ H^2.K^2\end{matrix}\right\}O^4}$$

Terminons en disant qu'il y a un mois à peine, M. Berthelot a obtenu les acides oxalique, malonique et pyro-tartrique par l'oxydation de l'acétylène ou de l'éthylène et de leurs homologues (*voy.* Addition II).

Voilà en résumé l'histoire des progrès que la synthèse a accomplis depuis vingt-cinq ans dans la chimie organique. Dans cette histoire, nous n'avons rien dit des alcaloïdes, parce que ces synthèses sont de celles que nous avons exclues dès le début.

Les résultats synthétiques déjà obtenus et que l'on est en droit d'espérer, montrent que tous les composés organiques peuvent être obtenus à l'aide des éléments dans le laboratoire, et font tomber par suite les dernières barrières qui paraissaient exister entre la chimie minérale et la chimie organique.

ADDITIONS

I

J'ai dit (t. I, p. 170), d'après M. Wœhler, que le silicium chauffé dans un courant d'acide chlorhydrique, d'acide bromhydrique ou d'acide iodhydrique gazeux et sec, fournit des corps répondant aux formules $Si^3Cl^6.4HCl$, $Si^3Br^6.4HBr$, $Si^3I^6.4HI$. Ces formules m'avaient paru si peu probables que, pour éviter qu'on ne m'accusât de les avoir mal traduites de l'ancienne dans la nouvelle notation, j'avais donné les deux notations côte à côte.

MM. Friedel et Ladenburg viennent de justifier mes doutes.

Ces chimistes, en rectifiant le composé de M. Vœhler, ont obtenu un liquide volatil entre 34° et 37° qui répond à la formule $SiHCl^3$. Cette formule en fait du chloroforme $CHCl^3$, dont le carbone est remplacé par le silicium, et ce n'est point seulement sa formule, ce sont ses réactions qui portent à le considérer comme du chloroforme silicié.

1° Sous l'influence de l'éthylate de sodium, le chloroforme échange ses trois chlores contre trois oxéthyles, et fournit le composé

$$C\begin{cases} H \\ O\,C^2H^5 \\ O\,C^2H^5 \\ O\,C^2H^5 \end{cases}$$

$$\underset{\text{Chloroforme.}}{C\begin{cases} H \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{cases}} + \underset{\text{Éthylate de sodium.}}{3Na.O\,C^2H^5} = \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{3NaCl} + C\begin{cases} H \\ O\,C^2H^5 \\ O\,C^2H^5 \\ O\,C^2H^5 \end{cases}$$

Le chloroforme silicié donne une réaction identique lorsqu'on le fait agir sur l'alcool

$$\underset{\text{Chloroforme silicié.}}{Si\left\{\begin{matrix}H\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{3H.\Theta C^2H^5} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3HCl} + Si\left\{\begin{matrix}H\\\Theta C^2H^5\\\Theta C^2H^5\\\Theta C^2H^5\end{matrix}\right.$$

2° Le chloroforme silicié traité par la potasse alcoolique échange 2 de chlore contre un Θ et 1 de chlore contre un ΘK pour donner du formiate de potassium, et conséquemment de l'acide formique.

Traité par l'eau, le chloroforme silicié échange son chlore contre de l'oxygène et fournit non de l'acide, mais de l'anhydride formique, qui renferme du silicium au lieu de carbone.

$$\underset{\text{Chloroforme silicié.}}{2\left[Si\left\{\begin{matrix}H\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.\right]} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2\Theta} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{6HCl} + \underbrace{\begin{matrix}Si\left\{\begin{matrix}H\\\Theta''\\\Theta''\end{matrix}\right.\\Si\left\{\begin{matrix}\Theta''\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}}_{\text{Anhydride formique silicié.}} = \begin{matrix}SiH\Theta\\SiH\Theta\end{matrix}\Big\}\Theta$$

Lorsqu'on soumet à l'action du sodium le corps $Si\left\{\begin{matrix}H\\\Theta C^2H^5\\\Theta C^2H^5\\\Theta C^2H^5\end{matrix}\right.$, ce métal, en vertu d'une action catalytique, le dédouble en silicate d'éthyle et hydrogène silicié. Cette méthode a même permis à MM. Friedel et Ladenburg d'obtenir l'hydrogène silicié pur pour l'analyse et d'établir expérimentalement que sa formule est bien SiH^4 comme les chimistes le supposaient. La réaction qui donne naissance à ce gaz est exprimée par l'équation suivante :

$$4\left(Si\left\{\begin{matrix}H\\\Theta C^2H^5\\\Theta C^2H^5\\\Theta C^2H^5\end{matrix}\right.\right) = \underset{\text{Hydrogène silicié.}}{Si\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Silicate d'éthyle.}}{Si\left\{\begin{matrix}\Theta C^2H^5\\\Theta C^2H^5\\\Theta C^2H^5\\\Theta C^2H^5\end{matrix}\right.}$$

II

A ce qui a été dit des hydrocarbures C^nH^{2n} et C^nH^{2n-2} (t. II, p. 49-62), il faut ajouter les faits suivants, récemment découverts par M. Berthelot.

1° Lorsqu'on fait arriver peu à peu, et en agitant, une solution aqueuse de permanganate de potasse dans de l'acétylène C^2H^2 maintenu à la température ordinaire, il se dépose du bioxyde de manganèse, le liquide, séparé par le filtre de ce précipité, renferme une grande quantité d'oxalate de potasse dont on peut extraire l'acide oxalique. Cet acide résulte d'une oxydation directe.

$$\underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{4O} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4}$$

En même temps prennent naissance de l'acide formique et de l'anhydride carbonique, lesquels peuvent être envisagés comme produits par la transformation de l'acide oxalique à l'état naissant.

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} = \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2}$$

L'allylène C^3H^4, homologue de l'acétylène, jouit également de la propriété de donner naissance à un acide correspondant, l'acide malonique, par simple fixation d'oxygène, sous l'influence du permanganate de potasse et à froid.

$$\underset{\text{Allylène.}}{C^3H^4} + \underset{\text{Oxygène.}}{4O} = \underset{\text{Acide malonique.}}{C^3H^4O^4}$$

Cette fixation d'oxygène engendre, en même temps, de l'acide acétique et de l'anhydride carbonique, c'est-à-dire les produits de dédoublement de l'acide malonique.

$$\underset{\text{Acide malonique.}}{C^3H^4O^4} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2}$$

Ces dernières réactions sont toutefois moins nettes que les précédentes. On observe toujours, en effet, qu'il se forme aussi de l'acide oxalique et ses produits de décomposition, l'acide formique et l'anhydride carbonique. Il est probable que l'acide oxalique résulte de l'oxydation de l'acide acétique à l'état naissant.

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{3O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^4O^4}$$

2° L'oxydation de l'éthylène C^2H^4, sous l'influence du permanga-

nate de potasse, est presque aussi facile que celle de l'acétylène. M. Berthelot a vu qu'indépendamment de l'acide formique et de l'anhydride carbonique découverts par M. Truchot dans les produits de cette oxydation, il se produit de l'acide oxalique dont la formation représente la réaction fondamentale.

$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} + \underset{\text{Oxygène.}}{5O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4}$$

Le propylène donne aussi une réaction analogue.

$$\underset{\text{Propylène.}}{C^3H^6} + \underset{\text{Oxygène.}}{5O} = \underset{\text{Acide malonique.}}{C^3H^4O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

comme dans les cas où l'on opère sur l'allylène. L'acide malonique est accompagné de produits secondaires, tels que acides oxalique, acétique, formique et anhydride carbonique.

L'amylène paraît aussi subir la même oxydation sous l'influence du permanganate de potasse et se transformer en eau et acide pyrotartrique.

III

Nous avons vu (t. II, p. 62-64) que l'essence de térébenthine peut se transformer en plusieurs isomères dont un cristallisé, le camphène, $C^{10}H^{16}$, susceptible de donner, par l'acide chlorhydrique, le monochlorhydrate $C^{10}H^{16},HCl$, et jamais le bichlorhydrate $C^{10}H^{16},2HCl$. Ce camphène est obtenu au moyen du monochlorhydrate qu'on décompose par le savon. MM. Lauth et Oppenheim ont vu que l'aniline décompose aussi le monochlorhydrate avec production de camphène.

Les mêmes chimistes ont également découvert que l'aniline décompose également le bichlorhydrate. Il se produit alors un isomère liquide de l'essence de térébenthine, le terpilène $C^{10}H^{16}$, qui, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, donne toujours le bichorhydrate et jamais le monochlorhydrate.

M. Berthelot avait obtenu le terpilène par l'action du sodium sur le bichlorhydrate de térébenthine. Mais la méthode découverte par MM. Lauth et Oppenheim est plus commode et donne de meilleurs résultats.

IV

M. Lieben a obtenu un alcool isomère de l'alcool butylique. Pour la description de son travail (voyez le chapitre consacré à l'histoire de la synthèse, p. 590).

V

M. Hofmann vient de trouver une méthode synthétique fort élégante, au moyen de laquelle il a préparé l'acide benzoïque et tous ses vrais homologues, ainsi qu'un acide nouveau $C^{11}H^{8}O^{2}$ qui est à la naphtaline ce que l'acide benzoïque est à la benzine, c'est-à-dire qui dérive de la naphtaline par la substitution de $\left(C\left\{\begin{matrix}O'' \\ OH\end{matrix}\right.\right)'$ à H.

A cet effet, M. Hofmann prépare les ammoniaques composées qui dérivent des hydrocarbures fondamentaux : benzine, toluène, naphtaline, etc. (c'est des bases analogues à l'aniline et non de la benzylamine et de ses homologues qu'il fait usage), puis il distille ces bases avec de l'acide oxalique. Une molécule d'oxyde de carbone se détache de cet acide et se porte sur un hydrogène typique de la base lequel se trouve changé en formyle COH, et l'on a la formiamide, phénylique, cresylique, ...naphtylique, etc. Dans la distillation, la formiamide composée ainsi obtenue perd $H^{2}O$ et donne le cyanure du radical phénique qu'elle renferme.

Par l'ébullition avec une solution alcoolique de potasse, ces cya-

nures fournissent enfin les sels des acides cherchés. Voici les réactions qui s'opèrent.

$$1^\circ \quad \left.\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ COH \\ H \end{matrix}\right\}Az + CO + H^2O$$

Naphtylamine. Acide oxalique. Naphtyl-formiamide. Anhydride carbonique. Eau.

$$2^\circ \quad \left.\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ C \\ H \end{matrix}\right\}Az = H^2O + C^{10}H^7.CAz$$

Naphtyl-formiamide. Eau. Cyanure de naphtyle.

$$3^\circ \quad C^{10}H^7.CAz + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O = Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. + C^{10}H^7.C\left\{\begin{matrix} O'' \\ OH \end{matrix}\right.$$

Cyanure de naphtyle. Potasse. Eau. Ammoniaque. Nouvel acide.

FIN DU DEUXIÈME ET DERNIER VOLUME.

TABLE DES MATIÈRES

TROISIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE

Généralités 1

Analyse organique 3

ANALYSE IMMÉDIATE . . . . . *ib.*

Séparation des composés définis contenus dans un mélange de corps solides 4

Séparation des composés définis contenus dans un mélange de corps liquides 5

Séparation des gaz 8

Caractères qui servent à déterminer si une matière organique peut être envisagée comme une espèce 9

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE . . . . . *ib.*

Dosage du carbone et de l'hydrogène 10

Dosage de l'azote 15

Dosage de l'azote en volume 16

Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque 18

Dosage du chlore, du brome et de l'iode 19

Dosage du soufre, de l'arsenic et du phosphore 21

ANALYSE EUDIOMÉTRIQUE 22

Densité des vapeurs 24

Procédé de Gay-Lussac . . . . . *ib.*

Méthode de M. Dumas 26

Méthode de M. Deville 30

Séries organiques 31

Séries homologues 33

nures fournissent enfin les sels des acides cherchés. Voici les réactions qui s'opèrent.

$$1^\circ \quad \left.\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ COH \\ H \end{matrix}\right\}Az + CO + H^2O$$

Naphtylamine. Acide oxalique. Naphtyl-formiamide. Andhydride carbonique. Eau.

$$2^\circ \quad \left.\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ C \\ H \end{matrix}\right\}Az = H^2O + C^{10}H^7.CAz$$

Naphtyl-formiamide. Eau. Cyanure de naphtyle.

$$3^\circ \quad C^{10}H^7.CAz + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O = Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. + C^{10}H^7.C\left\{\begin{matrix} O^2 \\ OH \end{matrix}\right.$$

Cyanure de naphtyle. Potasse. Eau. Ammoniaque. Nouvel acide.

FIN DU DEUXIÈME ET DERNIER VOLUME.

TABLE DES MATIÈRES

TROISIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE

Généralités. 1

Analyse organique. 3

ANALYSE IMMÉDIATE. . . . . *ib.*

Séparation des composés définis contenus dans un mélange de corps solides. 4

Séparation des composés définis contenus dans un mélange de corps liquides. 5

Séparation des gaz. 8

Caractères qui servent à déterminer si une matière organique peut être envisagée comme une espèce 9

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE. . . . . *ib.*

Dosage du carbone et de l'hydrogène. 10

Dosage de l'azote. 15

Dosage de l'azote en volume. 16

Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque. 18

Dosage du chlore, du brome et de l'iode. 19

Dosage du soufre, de l'arsenic et du phosphore. 21

ANALYSE EUDIOMÉTRIQUE. 22

Densité des vapeurs. 24

Procédé de Gay-Lussac. . . . . *ib.*

Méthode de M. Dumas. 26

Méthode de M. Deville. 30

Séries organiques. 31

Séries homologues. 33

RADICAUX HYDROCARBONÉS

RADICAUX EN EUX-MÊMES 75

Radicaux d'atomité impaire . . . . . *ib.*

RADICAUX MONOATOMIQUES 76

Première série de ces radicaux . . . . . *ib.*

Deuxième série de ces radicaux . . . . . *ib.*

RADICAUX MONOVALENTS ET TRIATOMIQUES 77

RADICAUX PENTATOMIQUES . . . . . *ib.*

Radicaux d'atomicité paire . . . . . *ib.*

ALCOOLS 78

ALCOOLS MONOATOMIQUES . . . . . *ib.*

ALCOOLS MONOATOMIQUES PRIMAIRES 80

Préparation . . . . . *ib.*

Propriétés 82

Éthers des alcools primaires 85

ÉTHERS CONTENANT DES RADICAUX ACIDES . . . . . *ib.*

Éthers simples . . . . . *ib.*

Préparation . . . . . *ib.*

Propriétés . . . . . *ib.*

Éthers composés 86

Préparation . . . . . *ib.*

Éthers composés formés par les acides polyatomiques 87

Propriétés des éthers composés 88

ÉTHERS NE RENFERMANT PAS DE RADICAUX ACIDES . . . . . *ib.*

Éthers proprement dits . . . . . *ib.*

Préparation . . . . . *ib.*

Éthers mixtes 90

Préparation . . . . . *ib.*

Propriétés des éthers proprement dits et des éthers mixtes . . . . . *ib.*

Preuves à l'appui de la formule actuelle de l'éther 92

NOMENCLATURE DES ÉTHERS 95

Alcools monoatomiques primaires actuellement connus . . 94

ALCOOLS SATURÉS . . . . . *ib.*

Alcools de la série $C^nH^{2n+2}O$ . . . . . *ib.*

Alcools de la série $C^nH^{2n-6}O$ 95

ALCOOLS NON SATURÉS 96

Alcools de la série $C^nH^{2n}O$ . . . . . *ib.*

Alcools de la série $C^nH^{2n-2}O$ . . . . . *ib.*

Alcools de la série $C^nH^{2n-8}O$ . . . . . *ib.*

Étude des alcools monoatomiques primaires les plus importants . . . . . *ib.*

ALCOOL MÉTHYLIQUE . . . . . *ib.*

Préparation . . . . . *ib.*

Propriétés. 97
Appendice à l'esprit-de-bois. 99
Chloroforme. . . . . *ib.*
Bromoforme. 101
Iodoforme. . . . . *ib.*
ALCOOL ÉTHYLIQUE OU ORDINAIRE. 102
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. 103
Alcoométrie. 105
Appendice à l'alcool éthylique. 107
Oxyde d'éthyle. . . . . *ib.*
ALCOOL AMYLIQUE. 109
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. . . . . *ib.*

ALCOOLS MONOATOMIQUES SECONDAIRES. 111
Alcool isopropylique . . . . . *ib.*

ALCOOLS MONOATOMIQUES TERTIAIRES. 112
Triméthyl-carbinol. . . . . *ib.*
Méthyl-diéthyl-carbinol. 113
Tropyl-diméthyl-carbinol. . . . . *ib.*
Propyl-diéthyl-carbinol. . . . . *ib.*
ALCOOLS DIATOMIQUES OU GLYCOLS. 114
Préparation. 115
Propriétés. 116

Glycols condensés. 119
Préparation. 120
Propriétés. 121

Énumération des glycols connus. 122

Action des acides polyatomiques sur les glycols. 123

APPENDICE AUX ALCOOLS DIATOMIQUES. 124

Alcool anisique. . . . . *ib.*
ALCOOLS TRIATOMIQUES OU GLYCÉRINES. . . . . *ib.*

Glycérine ordinaire. 125
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. 126

Glycérines condensées. 133
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. 134
Analogies entre les produits de condensation des glycols et des glycérines. 135

Composés glycériques des acides polybasiques. 136

Caractères de la glycérine ordinaire. . . . . *ib.*

NOMENCLATURE DES ÉTHERS DES GLYCOLS ET DE LA GLYCÉRINE. . . . . *ib.*

ALCOOLS TÉTRATOMIQUES. 137
Érythrite. . . . . *ib.*
ÉRYTHRIDES. . . . . *ib.*
Propyl-phycite. 138
ALCOOLS PENTATOMIQUES. 139
Pinite. . . . . *ib.*
Quercite. . . . . *ib.*
ALCOOLS HEXATOMIQUES. 140
ALCOOLS HEXATOMIQUES SATURÉS. . . . . *ib.*
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. . . . . *ib.*
Mannitanides et dulcitanides. 141
SAPONIFICATION DES MANNITANIDES ET DULCITANIDES. 142
GLUCOSES. 145
Étude des principaux alcools hexatomiques saturés. . . . 148
MANNITE. . . . . *ib.*
Mannitane. 151
Mannide. 152
DULCITE. . . . . *ib.*
Étude des glucoses. 154
GLUCOSE. . . . . *ib.*
LÉVULOSE. 156
MALTOSE. 157
GALACTOSE. 158
MANNITOSE. . . . . *ib.*
Alcools polyglucosiques. . . . . *ib.*
Étude des principaux alcools polyglucosiques. 160
SUCRE DE CANNE OU SACCHAROSE. . . . . *ib.*
Lévulosane. 161
Caramélan. . . . . *ib.*
Acide caramélique. . . . . *ib.*
Sucre interverti. 163
MÉLITOSE. . . . . *ib.*
Eucalyne. 164
TRÉHALOSE. 165
MYCOSE 166
MÉLÉZITOSE. . . . . *ib.*
LACTOSE. 167
PARASACCHAROSE. 169
Anhydrides des alcools polyglucosiques. 170
Étude des principaux anhydrides polyglucosiques. 173
CELLULOSE. . . . . *ib.*
MATIÈRE AMYLACÉE. 174
Fécule de pomme de terre. . . . . *ib.*
Amidon de blé. 175

DEXTRINE. 176

Appendice aux alcools hexatomiques. 177
SACCHARIMÉTRIE. . . . . *ib.*
Procédés chimiques. . . . . *ib.*
Fermentation. . . . . *ib.*
Procédé de M. Barreswil. 178
Méthode de M. Péligot. 179
Méthode de M. Dubrunfaut. . . . . *ib.*
SACCHARIMÉTRIE OPTIQUE. . . . . *ib.*
MERCAPTANS ET LEURS ÉTHERS PROPREMENT DITS. 182
Mercaptans monoatomiques et leurs éthers. . . . . *ib.*
Mercaptans diatomiques et leurs éthers. 184
Mercaptans triatomiques (glycérines sulfurées). 185
PSEUDO-ALCOOLS. . . . . *ib.*
Préparation. 186
Propriétés des pseudo-alcools monoatomiques. . . . . *ib.*
Propriétés des pseudo-glycols. 188
Constitution, nomenclature. 189

AMMONIAQUES COMPOSÉES. 190

Amines dérivées des alcools monoatomiques. 191
Préparation des monamines primaires. 192
Procédé de M. Wurtz. . . . . *ib.*
Procédé de M. Hofmann. . . . . *ib.*
Procédé de M. Mendius. 193
Procédé de Zinin. . . . . *ib.*
Réactions diverses qui donnent naissance aux monamines primaires. . 194
Préparation des monamines secondaires. . . . . *ib.*
Préparation des monamines tertiaires. . . . . *ib.*
Préparation des hydrates d'ammonium quaternaires. . . . . *ib.*
Séparation des monamines des divers degrés. 195
Propriétés des monamines primaires, secondaires et tertiaires. . . . 197
Action de l'acide azoteux (composés de M. Griess). 198
Propriétés des hydrates d'ammonium quaternaires. 201
Nomenclature des ammoniaques composées dérivées des alcools monoatomiques. 202
APPENDICE AUX MONAMINES DÉRIVÉES DES ALCOOLS MONOATOMIQUES. 203
Pseudo-amylamine. . . . . *ib.*

Amines dérivées des alcools diatomiques. . . . . *ib.*
MONAMINES DÉRIVÉES DES ALCOOLS DIATOMIQUES. 204
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. 206
DIAMINES DÉRIVÉES DES ALCOOLS DIATOMIQUES. 207
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. . . . . *ib.*
Nomenclature. 208
POLYAMINES DÉRIVÉES DES ALCOOLS DIATOMIQUES. . . . . *ib.*

Ammoniaques composées dérivées des alcools triatomiques 210

Ammoniaques composées dérivées des alcools d'une atomicité supérieure à trois 211

Ammoniaques phosphorées, arséniées, antimoniées 212
Préparation des ammoniaques phosphorées et arséniées . . . . . *ib.*
Préparation des ammoniaques antimoniées . . . . . *ib.*
Nomenclature 213
Propriétés des phosphines . . . . . *ib.*
Propriétés des arsines 214
Propriétés des stibines . . . . . *ib.*

ACTION DES ÉTHERS BROMHYDRIQUES DES GLYCOLS SUR LES DIVERSES AMMONIAQUES A RADICAUX MONOATOMIQUES . . . 215

COMPOSÉS DE L'ARSENIC ET DES RADICAUX ALCOOLIQUES, NE CORRESPONDANT PLUS AUX TYPES DE L'AMMONIAQUE OU DE L'AMMONIUM 218
Cacodyle . . . . . *ib.*
Protoxyde de cacodyle 219
Bioxyde de cacodyle . . . . . *ib.*
Acide cacodylique . . . . . *ib.*
Protosulfure de cacodyle . . . . . *ib.*
Bisulfure de cacodyle . . . . . *ib.*
Sulfocacodylates . . . . . *ib.*
Chlorures, bromures, iodures de cacodyle . . . . . *ib.*
Arsen-monométhyle 220
Arsen-diméthyle . . . . . *ib.*

COMPOSÉS ORGANO-MÉTALLIQUES 221

Éthylures de bismuth . . . . . *ib.*

Éthylure, méthylure et amylure de zinc 222

Kali-éthyle et natri-éthyle 224

Éthylure et méthylure de magnésium 225

Éthylure et méthylure d'aluminium . . . . . *ib.*

Stannures d'éthyle et de méthyle 226
TÉTRASTANNÉTHYLE 227
TRISTANNÉTHYLE . . . . . *ib.*
DISTANNÉTHYLE . . . . . *ib.*

Plomb-éthyle et plomb-méthyle 229

Éthylure et méthylure de mercure 230

Siliciures d'éthyle et de méthyle 232
Silicium éthyle chloré . . . . . *ib.*
Azotate de silico-nonyle 233
Alcool silico-nonylique . . . . . *ib.*

RADICAUX OXYGÉNÉS

ACIDES ORGANIQUES 235
ACIDES MONOATOMIQUES 236
Acides appartenant aux séries $C^nH^{2n}O^2$ et $C^nH^{2n-8}O^2$ . . . . . *ib.*
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 243
Acides appartenant à la série $C^nH^{2n-2}O^2$ 250
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 252
Constitution . . . . . *ib.*
Acides de la série $C^nH^{2n-10}O^2$ 257
Acides monoatomiques actuellement connus 259
Étude des acides monoatomiques les plus connus 261
ACIDE FORMIQUE . . . . . *ib.*
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 262
ACIDE ACÉTIQUE 263
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 267
ACIDE BUTYRIQUE 270
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 273
ACIDE VALÉRIQUE 274
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 275
ACIDE BENZOÏQUE 277
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 278
Appendice à l'acide benzoïque 281
Acide hippurique . . . . . *ib.*
1° *Préparation* . . . . . *ib.*
2° *Propriétés* 282
3° *Constitution* 283
ACIDES DIATOMIQUES 284
Acides diatomiques et monobasiques . . . . . *ib.*
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 289
ACIDES CONDENSÉS DÉRIVÉS DES ACIDES DIATOMIQUES ET MONOBASIQUES 296
ACIDES CONNUS DE CE GROUPE 300
Études des plus importants de ces acides 302
ACIDE LACTIQUE . . . . . *ib.*

Préparation.. 302
Propriétés. 304

Acides diatomiques et bibasiques.. 307
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés.. 310
Acides saturés.. . . . . *ib.*
Acides non saturés.. 315
ACIDES DIATOMIQUES ET BIBASIQUES CONDENSÉS. 319
ACIDES DE CE GROUPE ACTUELLEMENT CONNUS. . . . . *ib.*
Acides saturés. . . . . *ib.*
Acide non saturés.. 320

Étude des acides les plus importants de ce groupe.. . . . *ib.*
ACIDE OXALIQUE.. . . . . *ib.*
Préparation.. . . . . *ib.*
Propriétés. 321
ACIDES TRIATOMIQUES.. 322

Acides triatomiques et monobasiques . . . . . *ib.*

Acides triatomiques et bibasiques. 324
ACIDE MALIQUE. . . . . *ib.*
Préparation.. . . . . *ib.*
Propriétés. 327

Acides triatomiques et tribasiques. 329
ACIDES TÉTRATOMIQUES.. 331
ACIDE GALLIQUE.. 332
Appendice à l'acide gallique.. 333
Tannin. . . . . *ib.*
ACIDE TARTRIQUE. 335
Propriétés chimiques de l'acide tartrique. 337
Émétiques. 338
ACIDE INNOMINÉ $C^5H^8O^6$. 341
ACIDE CITRIQUE.. . . . . *ib.*
Propriétés. . . . . *ib.*
ACIDES PENTATOMIQUES. 343
ACIDES HEXATOMIQUES. . . . . *ib.*

AMIDES. 344
AMIDES DÉRIVÉES DES ACIDES MONOATOMIQUES. . . . . *ib.*
Préparation des amides primaires.. . . . . *ib.*
Préparation des amides secondaires et tertiaires. 345
Propriétés. 346
AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES. 350

Amides des acides diatomiques et monobasiques. 351
MONAMIDES ACIDES PRIMAIRES. . . . . *ib.*
Préparation.. . . . . *ib.*
Propriétés. 353
MONAMIDES ACIDES SECONDAIRES ET TERTIAIRES. 354
Nomenclature et énumération des composés connus de ce groupe. . 355

Monamides neutres. 357
Éthers des amides acides. . . . . ib.
Propriétés. 358

Amides des acides diatomiques et bibasiques. 359
Monamides. . . . . ib.
Préparation. . . . . ib.
Propriétés. 360
Nomenclature. 361
Diamides. . . . . ib.
Préparation. . . . . ib.
Propriétés. 362
Imides. 363
Préparation. . . . . ib.
Propriétés. . . . . ib.
Amides renfermant des radicaux alcooliques. 364
AMIDES DÉRIVÉES DES ACIDES D'UNE ATOMICITÉ SUPÉRIEURE A DEUX. 365

PHÉNOLS. 368
Formation des phénols. 369
Propriétés. . . . . ib.

Constitution des phénols. 371
Liste des phénols actuellement connus. 378

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR L'ATOMICITÉ ET LA BASICITÉ. 379

ALDÉHYDES. 384

Aldéhydes dérivées des alcools monoatomiques. . . . . ib.
Préparation. . . . . ib.
Propriétés. 386
Propriétés communes à toutes les aldéhydes. . . . . ib.
Propriétés des aldéhydes qui répondent aux formules $C^nH^{2n}O$ et $C^nH^{2n-2}O$. 390
Propriétés des aldéhydes répondant aux formules générales $C^nH^{2n-8}O$ $C^nH^{2n-10}O$. 392

Formule rationnelle et constitution des aldéhydes. 394
Énumération des aldéhydes de ce groupe actuellement connues. 401

Aldéhydes dérivées des alcools diatomiques. 402
Aldéhydes dérivées des glycols par élimination de H^2. . . . . ib.
Aldéhydes dérivées des glycols par élimination de H^4. 405

ACÉTONES. 406
Préparation. . . . . ib.
Propriétés. 407
Constitution. 410

COMPOSÉS CYANOGÉNÉS. 414
Cyanogène libre. 414
Acide cyanhydrique. 415

Cyanures métalliques. 416
Ferrocyanures. 417
Ferricyanures. 418
Éthers cyanhydriques. 420
Chlorures de cyanogène. 422
Bromure et iodure de cyanogène. 425
Acide cyanique. . . . . ib.
Cyanétholine. 425
Acide cyanurique. 427
Acide dicyanique. . . . . ib.
Acide sulfocyanique (sulfocyanhydrique). 428
Acide séléniocyanique. 429
Amides cyaniques. . . . . ib.
Cyanamide. . . . . ib.
Dicyanamide. 430
Tricyanamide 431
Constitution des composés cyanogénés. . . . . ib.

AMIDES CARBONIQUES. 435
URÉES. 436

URÉE SIMPLE. . . . . ib.
Préparation. . . . . ib.
Propriétés. 438
Dosage de l'urée dans l'urine 440

URÉES COMPOSÉES. 443

Urées qui appartiennent au type Az^2H^6. . . . . ib.
Urées qui renferment des radicaux d'alcools. . . . . ib.
Urées monoalcooliques. . . . . ib.
Préparation. . . . . ib.
Propriétés. 444
Urées dialcooliques. . . . . ib.
Préparation. . . . . ib.
Propriétés. 445
Urées trialcooliques. 447
Urées tétralcooliques . . . . . ib.
Urées a radicaux d'acides. . . . . ib.
Préparation. . . . . ib.
Propriétés. . . . . ib.
Urées sulfurées et phosphorées. . . . . ib.

Urées qui appartiennent à un type plus condensé. 448

GROUPE QUINONIQUE ET SES HOMOLOGUES. 450

COMPOSÉS NON SÉRIÉS

ALCALOIDES NATURELS. 455

ALCALOÏDES VOLATILS. 454
Extraction. . . . . *ib.*
Propriétés. . . . . *ib.*
ALCALOÏDES FIXES. 456
Extraction. . . . . *ib.*
Propriétés. 457
Constitution des alcaloïdes fixes. . . . . *ib.*
Énumération des principaux alcaloïdes. 458

Étude des alcaloïdes fixes les plus importants. 459
MORPHINE. . . . . *ib.*
CODÉINE. 461
NARCOTINE. 462
STRYCHNINE. 463
BRUCINE. 465
QUININE. . . . . *ib.*
CINCHONINE. 470
ACONITINE. 472
VÉRATRINE. . . . . *ib.*
ATROPINE. 473

GROUPE URIQUE. 475
Alloxane. . . . . *ib.*
Acide dialurique. . . . . *ib.*
Alloxantine. . . . . *ib.*
Acide hydurilique. 476
Acide violurique. . . . . *ib.*
Acide diliturique. . . . . *ib.*
Violantine. . . . . *ib.*
Acide bibromobarbiturique. . . . . *ib.*
Acide monobromobarbiturique. . . . . *ib.*
Acide barbiturique. . . . . *ib.*
Acide dibarbiturique. 477
Acide parabanique. . . . . *ib.*
Acide oxalurique. 478
Oxalantine. . . . . *ib.*
Acide leucoturique. . . . . *ib.*
Acide allanturique. . . . . *ib.*
Hydantoïne. . . . . *ib.*
Acide alliturique. 479
Allantoïne. 481
Tribromacétyl-urée. . . . . *ib.*
Isobiuret. . . . . *ib.*
Bromacétyl-urée. . . . . *ib.*
Alloxanamide. 482
Dialuramide (uramile). . . . . *ib.*
Purpurate d'ammonium (murexide). . . . . *ib.*
Oxalane. . . . . *ib.*
Acide thionurique. 483
CONSTITUTION DES COMPOSÉS URIQUES. 484

GUANINE, XANTHINE, HYPOXANTHINE, ETC. 489

Guanine, xanthine, hypoxantine. . . . . *ib.*
Hypoxanthine. 490
Xanthine. 491
Guanine. . . . . *ib.*

Créatine, créatinine. 492
Méthyluramine. 493
Acide méthyl-parabanique. . . . . *ib.*
Glycocyamine. . . . . *ib.*
Glycocyamidine. . . . . *ib.*

Théobromine et caféine. 494

SUBSTANCES ALBUMINOIDES. 495
Tyrosine. . . . . *ib.*
Albumine. 496
Fibrine. . . . . *ib.*
Caséine. . . . . *ib.*
Légumine. . . . . *ib.*

SUBSTANCES GÉLATINEUSES. 497
Gélatine. 498
Chondrine. 499

ACTION DES RÉACTIFS

SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES

Agents d'oxydation. 500
Chlore et brome. 501
Iode. 502
Acides chlorhydrique et bromhydrique. . . . . *ib.*
Acide iodhydrique. 503
Acide sulfurique. 504
Acide azotique. 510
Chlorures de phosphore. 511
Bromures et iodures de phosphore. 512
Agents de réduction. . . . . *ib.*
Bisulfites alcalins. 513
Ammoniaque. . . . . *ib.*
Acide azoteux. 514
Agents de déshydratation. 515
Sulfure de phosphore. . . . . *ib.*
Potasse et soude. . . . . *ib.*
Oxyde d'argent. 517
Acétate de potasse ou d'argent. 518

RELATIONS ENTRE LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

ET LA COMPOSITION DES SUBSTANCES ORGANIQUES

Forme cristalline. . . . . *ib.*
Point de fusion. . . . . *ib.*
Point d'ébullition. 520
Chaleurs spécifiques. 524
Chaleurs de combustion. 526
Volume atomique. 535
Indices de réfraction. 537
Modifications que subit l'équivalent de réfraction dans les séries homologues. 545
Indice de réfraction des éléments. 546
Calcul des indices de réfraction des corps répondant à la formule $C^nH^mO^x$ d'après les indices de leurs éléments constituants. . . . 547
Analyse optique. 549
Analyse optique des combinaisons 555

HISTOIRE DE LA SYNTHÈSE EN CHIMIE ORGANIQUE

Définition de la synthèse. 555
Synthèse de l'urée. 558
Synthèse du chlorure de carbone. . . . . *ib.*
Synthèse de l'acide trichloracétique. . . . . *ib.*
Synthèse de l'acide acétique. 559
Synthèse des acides trichloro-méthyl-sulfureux et de ses dérivés. . . *ib.*
Synthèse du gaz des marais, par Melsens. . . . . *ib.*
Synthèse de l'éthyle et de ses homologues. 560
Synthèse des alcools au moyen de l'éthyle et de ses homologues. . . *ib.*
Synthèse des radicaux mixtes. 561
Synthèse de l'alcool méthylique. 562
Synthèse des homologues de la benzine. 563
Synthèse de l'alcool benzylique par le toluène. . . . . *ib.*
Synthèse du gaz des marais, de l'éthylène, du butylène et de l'amylène, par M. Berthelot. 564
Synthèse de l'acide formique par l'oxyde de carbone. . . . . *ib.*
Passage des hydrocarbures de la série de l'éthylène à ceux de la série du gaz des marais. 565
Synthèse de l'acétylène. . . . . *ib.*
Synthèse de l'alcool par l'éthylène. 566
Synthèse des pseudo-alcools. . . . . *ib.*
Synthèse des acides monoatomiques par les éthers cyanhydriques. . 567
Passage des acides monoatomiques aux aldéhydes. 568

Passage des aldéhydes aux alcools. 569
Synthèse des acides monoatomiques au moyen de l'anhydride carbonique et du sodium-méthyle ou de ses homologues.. 570
Synthèse des acides benzoïque, acétique et caproïque par l'oxychlorure de carbone et la benzine, le gaz des marais ou l'hydrure d'amyle.. 571
Synthèse des homologues de l'acide benzoïque, au moyen du toluène et de ses homologues. . . . . *ib.*
Synthèse des acides gras au moyen des éthers sodacétiques et des éthers iodhydriques.. 572
Synthèse des glycols. 573
Synthèse de la glycérine amylique.. 574
Synthèse de la propyl-phycite.. 575
Synthèse des acides diatomiques et monobasiques au moyen des glycols.. . . . . *ib.*
Synthèse des acides diatomiques et monobasiques au moyen des acides monoatomiques monobromés.. 576
Synthèse des acides diatomiques et monobasiques aromatiques au moyen des acides amidiques qui leur correspondent et de l'acide azoteux.. . . . . *ib.*
Synthèse des acides diatomiques et monobasiques par les éthers monocyanhydriques des glycols.. 577
Synthèse des acides diatomiques et monobasiques par l'action du chloroxyde de carbone sur l'éthylène et ses homologues.. . . . . *ib.*
Synthèse des acides diatomiques et monobasiques par les aldéhydes des acides monoatomiques, l'eau, l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique.. 578
Synthèse des acides diatomiques et monobasiques par l'action du zinc-méthyle..., etc., sur l'éther oxalique. 579
Synthèse des acides diatomiques et monobasiques aromatiques par les phénols, le sodium et l'anhydride carbonique.. 580
Synthèse des acides diatomiques et bibasiques au moyen des glycols.. *ib.*
Synthèse des acides diatomiques et bibasiques par les dicyanhydrines des glycols. . . . . *ib.*
Synthèse des acides diatomiques et bibasiques par les acides monatomiques cyanés et les alcalis. 581
Synthèse de l'acide carballylique $C^6H^8O^6$. . . . . *ib.*
Synthèse de l'acide dioxybutyrique.. 582
Synthèse de l'acide gallique. . . . . *ib.*
Synthèse de l'acide tartrique. 585
Synthèse des acides de la série acrylique. . . . . *ib.*
Synthèses de l'acide cinnamique.. 588
Synthèse des acétones, par Freund et Pebal. 589
Synthèse des acétones par M. Friedel.. . . . . *ib.*
Synthèse des acétones par M. Wanklyn. . . . . *ib.*
Synthèse de la méthylénitane. . . . . *ib.*
Synthèse de l'acide formique au moyen de l'anhydride carbonique. . *ib.*
Synthèse de corps dérivant des éthers chlorés, par Lieben et Bauer.. 590
Synthèse de l'amylène. . . . . *ib.*

Synthèse de l'acide désoxalique. 592
Synthèse de l'acide paratartrique. . . . . *ib.*
Synthèse des monamines primaires. . . . . *ib.*
Synthèse des alcools tertiaires. 593
Synthèse de l'acide acéconitique. . . . . *ib.*
Synthèse d'un nouvel isomère de l'acide tartrique. 594

ADDITIONS

Addition I. 595
Addition II. 596
Addition III. 598
Addition IV. 559
Addition V. . . . . *ib.*

TABLE ALPHABÉTIQUE

A

Acétate neutre de plomb, I, 388.
— de siliconoyle, II, 253.
Acétones, II, 406.
Acides, atomicité des acides, I, 65; — basicité des acides, I, 68; — définition des acides, I, 58; — organiques, monoatomiques appartenant aux séries $C^nH^{2n}O^2$ et $C^nH^{2n-8}O^2$, II, 236; appartenant à la série $C^nH^{2n-2}O^2$, II, 250; appartenant à la série $C^nH^{2n-10}O^2$, II, 257; actuellement connus, II, 259; — organiques, diatomiques et monobasiques, II, 284; condensés et dérivés des, II, 296; actuellement connus, II, 300; — organiques, diatomiques et bibasiques, II 307; saturés, II, 310; non saturés, II, 313; condensés, II, 319; actuellement connus, II, 319; — organiques, triatomiques et monobasiques, II, 322; bibasiques, II, 324; tribasiques, II, 329; — organiques tétratomiques, II, 331; — organiques pentatomiques, II, 343; — organiques hexatomiques, II, 345.
Acide acétique, II, 265.
— allanturique, II, 478.
— alliturique, II, 479.
— antimonique, I, 226.
Acide arsénique, I, 222.
— azotique, I, 200.
— barbiturique, II, 476.
— benzoïque, II, 277.
— bibromo-barbiturique, II, 476.
— borique, I, 167.
— bromhydrique, I, 110.
— bromique, I, 136.
— butyrique, II, 270.
— cacodylique, II, 219.
— caramélique, II, 161.
— chlorhydrique, I, 108.
— chlorique, I, 132.
— chromique (dérivés chlorés de), I, 373; — (dérivés condensés de), I, 374.
— citrique, II, 341.
— cyamélurique, II, 414.
— cyanhydrique, II, 415.
— cyanique, II, 423.
— cyanurique, II, 427.
— dialurique, II, 475.
— dibarbiturique, II, 477.
— dicyanique, II, 427.
— diliturique, II, 476.
— dithionique, I, 154.
— fluorhydrique, I, 113.
— formique, II, 261.
— gallique, II, 332.
— hippurique, II, 281.
— hydurilique, II, 476.
— hypobromeux, I, 135.
— hypophosphoreux, I, 211.

Acide innomé $C^5H^8O^6$, II, 341.
— iodhydrique, I, 111.
— iodique, I, 137.
— lactique, II, 302.
— leucoturique, II, 478.
— malique, II, 324.
— méta-antimonique, I, 226.
— méta-arsénique, I, 222.
— méta-phosphorique, I, 215.
— métastannique, I, 186.
— méthyl-parabanique, II, 493.
— mono-bromo-barbiturique, II, 476.
— oxalique, II, 320.
— oxalurique, II, 478.
— parabanique, II, 477.
— pentathionique, I, 155.
— perbromique, I, 137.
— perchlorique, I, 133.
— perchromique, I, 375.
— périodique, I, 140.
— phosphoreux, I, 212.
— phosphorique, I, 213.
— pyro-arsénique, I, 222.
— pyro-phosphorique, I, 213.
— sélénhydrique, I, 157.
— sélénieux, I, 158.
— sélénio-cyanique, II, 429.
— sélénique, I, 158.
— stannique, I, 185.
— sulfhydrique, I, 144.
— sulfo-cyanique, II, 428.
— sulfurique, I, 149.
— sulfurique de Nordhausen, I, 152.
— tannique, II, 333.
— tartrique, II, 335.
— tétra-thionique, I, 155.
— thionurique, II, 483.
— tri-thionique, I, 155.
— urique, II, 488.
— valérique, II, 274.
— violurique, II, 476.
Aconitine, II, 472.
Affinité, I, 7.
Air atmosphérique, I, 238; — analyse de l'air, par Lavoisier, I, 238; — analyse de l'air par le phosphore, I, 239; par le cuivre et les acides, I, 240; par l'acide pyro-gallique et la potasse, I, 240; par l'eudiomètre, I, 240; — analyse de l'air par MM. Dumas et Boussingault, I, 241; — l'air est un mélange et non une combinaison, I, 243.
Albumine, II, 496.
Albuminoïdes substances, II, 495.
Alcaloïdes naturels, II, 453; — fixes, II, 456; — volatils, II, 454.
Alcools, II, 78; — monoatomiques, II, 78; monoatomiques primaires, II, 80; monoatomiques primaires actuellement connus, II, 94; — monoatomiques secondaires, II, 111; — monoatomiques tertiaires, II, 112; — diatomiques ou glycols, II, 114; — triatomiques ou glycérines, II, 124; — tétratomiques, II, 137; — pentatomiques, II, 139; — hexatomiques, II, 140; saturés, II, 140; — poly-glucosiques, II, 158; — pseudo-alcools, II, 185.
Alcool amylique, II, 109.
— anisique, II, 124.
— éthylique ou ordinaire, II, 102.
— isopropylique, II, 111.
— méthylique, II, 96.
— silico-nonylique, II, 233.
Alcoométrie, II, 105.
Aldéhydes, II, 384; — dérivées des alcools monoatomiques, II, 384; — propriétés communes à toutes les aldéhydes, II, 386; aux aldéhydes qui répondent aux formules $C^nH^{2n}O$, et $C^nH^{2n-2}O$, II, 390; aux aldéhydes qui répondent aux formules $C^nH^{2n-8}O$ et $C^nH^{2n-10}O$, II, 392; — formules rationnelles et constitution des aldéhydes, II, 394; — aldéhydes dérivées des glycols par élimination de H^2, II, 402; par élimination de H^4, II, 405.
Allantoïne, II, 481.
Alliages, I, 74, et I, 252.
Allotropie, I, 93.
Alloxanamide, II, 482.
Alloxane, II, 475.
Alloxantine, II, 475.
Alumine, I, 344.
Aluminium, I, 342; — caractères des sels de, I, 348.
Aluminium-éthyle, II, 225.
Aluminium-méthyle, II, 225.
Alun, I, 346.
— de chrome, I, 370.
Amalgame, I, 74.
Amides, II, 344; — dérivées des acides monoatomiques, II, 344; primaires, II, 344; secondaires et tertiaires, II, 345; — des acides diatomiques et monobasiques, II, 351; — des acides diatomiques et bibasiques, II, 359; — renfermant des radicaux alcooliques,

II, 364 ; — des acides d'une atomicité supérieure à deux, II, 365; — cyaniques, II, 429 ; — carboniques, II, 435.
Amidon de blé, II, 175.
Amines dérivées des alcools monoatomiques, II, 191 ; — des alcools diatomiques, II, 203.
Ammoniacales combinaisons, I, 286 ; caractères des sels ammoniacaux, I, 290.
Ammoniaques composées, II, 190 ; — dérivées des alcools monoatomiques, II, 191 ; — dérivées des alcools diatomiques, II, 203 ; — dérivées des alcools triatomiques, II, 210 ; — dérivées des alcools d'une atomicité supérieure à trois, II, 211 ; — phosphorées, arséniées, antimoniées, II, 212 ; — action des éthers bromhydriques des glycols, sur les diverses ammoniaques à radicaux monoatomiques, II, 215.
Ammoniaque, I, 192.
Ammonium, théorie de l', I, 194.
Amylacée, matière, II, 174.
Amylène, II, 58.
Amylure de zinc, II, 222.
Analyse organique, II, 3 ; — immédiate, II, 3 ; — élémentaire, II, 9 ; — eudiométrique, II, 22 ; — optique, II, 549 ; — optique des combinaisons, II, 553.
Anhydrides des alcools polyglucosiques, II, 170.
Anhydride antimonique, I, 226.
— arsénieux, I, 220.
— arsénique, I, 221.
— azoteux, I, 198.
— azotique, I, 200.
— borique, I, 167.
— carbonique, I, 179.
— chloreux, I, 130.
— chromique, I, 371.
— ferrique, I, 363.
— hypochloreux, I, 128 et 444.
— iodique, I, 137.
— phosphorique, I, 213.
— plombique, I, 390.
— sélénieux, I, 158.
— sélénique, I, 158.
— silicique, I, 171.
— stannique, I, 185.
— sulfureux, I, 147.
— sulfurique, I, 153.
Anhydro-sels, I, 67.
Antimoine, I, 222.
Argent, I, 278 ; — caractères des sels de, I, 285.
Arsen-diméthyle, II, 220.
Arséniates, I, 407.
Arsenic, I, 218.
Arsénites, I, 407.
Arséniure d'hydrogène solide, I, 219.
Arsen-monométhyle, II, 220.
Arsines, propriétés des, II, 214.
Atomes, I, 2.
Atomicité des bases, I, 66 ; — des radicaux, I, 40 ; — considérations sur l', II, 379.
Atomique (théorie), I, 17.
Atomiques (poids), I, 27.
Atomique (volume), II, 535.
Atropine, II, 473.
Austrapyrolène, II, 63.
Azotates, I, 405.
Azotate d'ammonium, I, 289.
— d'argent, I, 284.
— de cuivre, I, 319.
— mercureux, I, 335.
— mercurique, I, 329.
— de plomb, I, 386.
— de potasse, I, 259.
— de soude, I, 275.
Azote, I, 190.
Azotites, I, 198 et 406.

B

Baryte, I, 298 ; — caractères des sels de I, 299.
Barium, I, 298.
Bases, définition des bases, I, 58 ; — atomicité des bases, I, 66.
Basicité, considérations générales sur la, II, 379 ; — des acides, I, 68.
Benzine, II, 69.
Bicarbonate de potasse, I, 259.
— de soude, I, 273.
Bichlorhydrate de térébenthène, II, 64.
Bichlorure de cuivre, I, 316.
Biiodure de mercure, I, 326.
Bioxyde d'azote, I, 196.
— de cacodyle, II, 219.
— d'hydrogène, I, 127.
— de plomb, I, 390.
— de zinc, I, 310.
Bismuth, I, 229.
Bismuth-éthyle, II, 221.
Bisulfate de potasse, I, 265.

Bisulfate de sodium, I, 271.
Bisulfure de cacodyle, II, 219.
— de fer, I, 363.
— d'hydrogène, I, 146.
Borates, I, 410.
Borate de soude, I, 274.
Bore, I, 163; — combinaisons avec les métalloïdes monoatomiques, I, 165; — combinaisons avec les métalloïdes diatomiques, I, 167; — combinaisons avec les métalloïdes tétratomiques et pentaatomiques, I, 168.
Bromacétyl-urée, II, 481.
Brome, I, 101.
Bromhydrates de térébenthène, II, 64.
Bromoforme, II, 101.
Bromures, généralités sur les, I, 422.
Bromure d'antimoine, I, 224.
— d'argent, I, 282.
— d'arsenic, I, 220.
— d'azote, I, 194.
— de bore, I, 165.
— de cacodyle, II, 219.
— de cyanogène, II, 425.
— d'étain, I, 184.
— d'iode, I, 103.
— mercurique, I, 326.
— de phosphore, I, 211.
— de plomb, I, 383.
— de potassium, I, 255.
— de silicium, I, 170.
— de zinc, I, 307.
Brucine, II, 465.

C

Cacodyle, II, 218.
Cadmium, I, 311.
Caféine, II, 494.
Calcium, I, 291.
Calomel, I, 330.
Calomélas, I, 330.
Camphène, II, 64 et 598.
Camphre artificiel, II, 64; — de citron, II, 64.
Caramélan, II, 161.
Carbonates, I, 410.
Carbonate d'ammonium, I, 288.
— de chaux, I, 293.
— de cuivre, I, 319.
— de magnésie, I, 303.
— neutre de plomb, I, 388.
— neutre de potasse, I, 258.
— neutre de sodium, I, 271.
— de zinc, I, 310.
Carbone, I, 173.
Caséine, II, 496.
Catalyse, I, 6.
Cellulose, II, 175.
Césium, I, 277.
Chaleurs spécifiques, II, 524; — de combustion, II, 526.
Charbon de bois, I, 175; — de sucre, I, 177; — de cornue à gaz, I, 177.
Chaux, I, 294; — caractères des sels de, I, 297.
Chlorates, I, 409.
Chlorate de potasse, I, 261.
Chlore, I, 98.
Chlorhydrate de ditérébène, II, 64; — intermédiaire de térébenthène ou chlorhydrate de dipyrolène, II, 64.
Chlorites, I, 410.
Chloroforme, II, 99.
Chlorures, généralités sur les, I, 419; — caractères distinctifs des chlorures, I, 421.
Chlorures d'iode, I, 105.
Chlorure d'aluminium, I, 345.
— d'ammonium, I, 287.
— d'antimoine, I, 224.
— d'argent, I, 280.
— d'arsenic, I, 220.
— d'azote, I, 194.
— de bore, I, 165.
— de brome, I, 101.
— de cacodyle, II, 219.
— de calcium, I, 293.
— de cyanogène, II, 422.
— d'iode, I, 103.
— de magnésium, I, 301.
— mercurique, I, 324.
— de phosphore, I, 209.
— de plomb, I, 382.
— de potassium, I, 254.
— de silicium, I, 170.
— de sodium, I, 266.
— de zinc, I, 306.
Chondrine, II, 499.
Chromates, I, 411.
Chromate de plomb, I, 387.
— neutre de potasse, I, 372.
Chrome, I, 364; — caractères des sels de, I, 375.
Cinchonine, II, 470.
Cinnanène, II, 73.
Classification, I, 95; — des métalloïdes, I, 97; — des métaux, I, 245.
Cobalt, I, 375; — caractère des sels de, I, 377.
Codéine, II, 461.

Cohésion, I, 7.
Coke, I, 175.
Colophène, II, 64.
Combinaisons, I, 4; — actions qui en favorisent la production, I, 4; — ammoniacales, I, 286
Corps, I, 1.
Créatine, créatinine, II, 492.
Cristallins, systèmes, I, 9.
Cristallographie, I, 8.
Cuivre, I, 312; — caractères des sels de, I, 321.
Cyanamide, II, 429.
Cyanétholine, II, 425.
Cyanogène libre, II, 414.
Cyanogénés composés, II, 411; — constitution des, II, 431.
Cyanures métalliques, II, 416.

D

Définition de la chimie, I, 2.
Delavaud (hypothèse de), pour expliquer l'atomicité, I, 45.
Densité des vapeurs, II, 24; — procédé de Gay-Lussac, II, 24; — méthode de Dumas, II, 26; — méthode de Deville, II, 30.
Dérivés chlorés de l'acide chromique, I, 373; — condensés de l'acide chromique, I, 374.
Dextrine, II, 176.
Dialuramide, II, 482.
Diamant, I, 174.
Diamides des acides diatomiques et bibasiques, II, 361.
Diamines dérivées des alcools diatomiques, II, 207.
Dichromate potassique, I, 374.
Dicyanamide, II, 430.
Dipyrolène, II, 63.
Distannéthyle, II, 227.
Ditérébène, II, 64.
Dithionates, I, 409.
Dosage du carbone et de l'hydrogène, II, 10; — de l'azote, II, 15; — du chlore, du brome et de l'iode, II, 19; — du soufre, de l'arsenic et du phosphore, II, 21.
Dulcitanides, II, 141; — saponification des dulcitanides, II, 142.
Dulcite, II, 152.

E

Eau, I, 121; — oxygénée, I, 127; — d'interposition, I, 89; — de cristallisation, I, 89; — de constitution, I, 91.
Ébullition, point de, II, 520.
Émétiques, II, 338.
Équations chimiques, I, 58.
Équivalents, I, 12; — détermination des, I, 14; — loi de Mitscherlich, I, 16.
Érythrides, II, 137.
Érythrite, II, 137.
Esprit-de-bois, II, 96.
Esprit-de-vin, II, 102.
Essence d'athamanta, II, 67.
— de bergamotte, *ib.*
— de Bornéo. *ib.*
— de bouleau, *ib.*
— de camomille, *ib.*
— de caoutchouc, *ib.*
— de carvi, *ib.*
— de citron, *ib.*
— de copahu, *ib.*
— de coriandre, *ib.*
— de cubèbe, *ib.*
— d'élémi, *ib.*
— de gaultéria (hydrocarbonée), *ib.*
— de genièvre, *ib.*
— de girofle (hydrocarbonée), *ib.*
— de gomart, *ib.*
— de houblon, *ib.*
— d'impératoire, *ib.*
— de laurier, *ib.*
— d'orange, *ib.*
— de persil, *ib.*
— de poivre, *ib.*
— de sabine, *ib.*
— de térébenthine, II, 63.
— de thym (hydrocarbonée), II, 67.
— de Tolu, *ib.*
— de valériane (hydrocarbonée), *ib.*
Étain, I, 181.
Éther éthylique, II, 107.
Éthers des alcools primaires, II, 85; — contenant des radicaux acides, II, 85; — simples, II, 85; — composés, II, 86; — ne renfermant pas de radicaux acides, II, 88; — proprement dits, II, 88; — mixtes, II, 90; — nomenclature des éthers des alcools primaires, II, 93; — nomenclature des éthers des glycols et de la glycérine, II, 136.
Éthers cyanhydriques, II, 420; — des glycols et de la glycérine (nomenclature des), II, 136.
Éthers des mercaptans monoatomi-

ques, — II, 182; diatomiques, II, 184.
Éthylène ou gaz oléfiant, II, 56.
Éthylures de bismuth, II, 221.
Éthylure d'aluminium, II, 225.
— d'étain, II, 226.
— de magnésium, II, 225.
— de mercure, II, 230.
— de plomb, II, 229.
— de potassium, II, 224.
— de sodium, II, 224.
— de zinc, II, 222.
Eucalyne, II, 164.

F

Fécule de pomme de terre, II, 174.
Fer, I, 352; — caractères des sels de, I, 364.
Fer titané. I, 365.
Ferricyanures, II, 418.
Ferrocyanures, II, 417.
Fibrine, II, 496.
Fluor, I, 105.
Fluorures, généralités sur les, I, 423.
Fluorure d'aluminium, I, 344.
— de bore, I, 166.
— d'étain, I, 184.
— de silicium, I, 171.
Formules, I, 36; — composition déduite de la formule, I, 36; — établissement de la formule, I, 37.
Fusion, point de, II, 519.

G

Galactose, II, 158.
Gaz des marais, II, 44.
— oléfiant, II, 56.
Gélatine, II, 498.
Gélatineuses, substances, II, 497.
Glucoses, II, 145; — étude des, II, 154.
Glucose, II, 154.
Glycérine, II, 124; — ordinaire, II, 125; — glycérines condensées, II, 135; — caractères de la glycérine ordinaire, II, 136.
Glycérines sulfurées, II, 185.
Glycériques, (composés) des acides polybasiques, II, 136.
Glycocyamine, II, 495.
Glycocyamidine, II, 495.
Glycols, II, 114; — condensés, II, 119; — énumération des glycols connus, II, 122; action des acides polyatomiques sur les glycols, II, 123.
Graphite, I, 174.
Guanine, II, 491.

H

Hydantoïne, II, 478.
Hydrate d'aluminium, I, 345.
— de chrome au maximum, I, 369.
— cuivrique, I, 317.
— diplombique, I, 390.
— ferrique, I, 360.
— de magnésium, I, 302.
— plombique, I, 385.
— de potassium, I, 256.
— de soude, I, 273.
— de zinc, I, 308.
Hydrocarbonés (radicaux), II, 75.
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n+2}, II, 40; — qui répondent à la formule C^nH^{2n}, II, 49 et 596; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-2}, II, 60 et 596; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-4}, II, 62 et 598; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-1}, II, 67; constitution des, II, 70; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-8}, II, 75; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-10}, II, 74; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-12}, II, 74; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-16}, II, 74.
Hydrogène, I, 103.
Hydrogène antimonié, I, 224.
— arsénié, I, 219,
— phosphoré gazeux, I, 206.
— phosphoré liquide, I, 208.
— phosphoré solide, I, 209.
— sélénié, I, 157.
— silicié, I, 171 et II, 596.
— sulfuré, I, 144.
Hydrure d'amyle, II, 48.
Hypoazotide, I, 199.
Hypochlorites, I, 410.
Hypochlorite de potasse, I. 262.
— de soude, I, 276.
Hypoiodites, I, 137.
Hypophosphites, I, 407.
Hyposulfates, I, 409.
Hyposulfites, I, 156 et 409.
Hyposulfite de soude, I, 276.

Hypothèse d'Ampère et d'Avagadro, I, 19; — de Delavaud pour expliquer l'atomicité, I, 45; — de Prout, I, 424.
Hypoxanthine, II, 490.

I

Imides, II, 363.
Indices de réfraction, II, 537.
Iode, I, 102.
Iodhydrate de térébenthène, II, 64.
Iodoforme, II, 101.
Iodures, généralités sur les, I, 422.
Iodure d'antimoine, I, 224.
— d'argent, I, 282.
— d'arsenic, I, 220.
— d'azote, I, 194.
— de cacodyle, II, 219.
— de cyanogène, II, 423.
— d'étain, I, 184.
— de phosphore, I, 211.
— de plomb, I, 383.
— de potassium, I. 254.
— de silicium, I. 170.
— de zinc, I, 307.
Isobiuret, II, 481.
Isomérie, I, 95.
Isotérébenthène, II, 65.

K

Kali-éthyle, II, 224.
Kénomérie, I, 95 (en note).
Kermès, I, 228.

L

Lactose, II, 167.
Légumine, II, 496.
Lévulosane, II, 161.
Lévulose, II, 156.
Lithium, I, 277.
Lois de Berthollet, I, 68; — théorie de ces lois, I, 69.
— de Gay-Lussac, I, 8.
— de Malaguti, I, 70.
— de Mitscherlich, I, 16.
— des proportions multiples, I, 7.

M

Magnésie, I, 302.
Magnésium, I, 300; — réaction des sels de, I, 304.
Magnésium-éthyle, II, 225.
Magnésium-méthyle, II, 225.
Maltose, II, 157.
Manganèse, I, 348; — réactions des sels de, I, 351.
Mannide, II, 152.
Mannitane, II, 151.
Mannitanides, II, 141; — saponification des, II, 142.
Mannite, II, 148.
Mannitose, II, 158.
Matière, I, 1.
Mélanges, I, 4.
Mélézitose, II, 166.
Mélitose, II, 163.
Mercaptans monoatomiques, II, 182.
— diatomiques, II, 184.
— triatomiques, II, 185.
Mercure, I, 322; — caractère des sels de, I, 333.
Mercur-éthyle, II, 230.
Mercureux (Composés), I, 330.
Mercuriques (composés), I, 324.
Mercur-méthyle, II, 230.
Métalloïdes, I, 96; — classification des métalloïdes, I, 97; — métalloïdes monoatomiques, I, 98; — généralités sur les métalloïdes monoatomiques, I, 113; — métalloïdes diatomiques, I, 114; — généralités sur les métalloïdes diatomiques, I, 159; — métalloïdes triatomiques, I, 163; — métalloïdes tétratomiques, I, 169; — généralités sur les métalloïdes tétratomiques, I, 187; — métalloïdes pentatomiques, I, 190; — généralités sur les métalloïdes pentatomiques, I, 236.
Métamérie, I, 94,
Métastyrol, II, 73.
Métaux, classification des métaux, I, 245; classification de Thénard, I, 245; classification rationnelle, I, 248; — propriétés générales des métaux, I, 250; — métaux monoatomiques, I, 253; — généralités sur les métaux monoatomiques, I, 290; — métaux diatomiques, I, 291; — généralités sur les métaux diatomiques, I, 334; — métaux triatomiques, I, 336; — métaux tétratomiques, I, 342; — généralités sur les métaux tétratomiques, I, 397; — métaux pentatomiques, I, 399; — métaux hexatomiques, I, 399.

Métatérébenthène, II, 63.
Méthyl-diéthyl-carbinol, II, 113.
Méthylurammine, II, 493.
Méthylure d'aluminium, II, 225.
— d'étain, II, 226.
— de magnésium, II, 225.
— de mercure, II, 230.
— de plomb, II, 229.
— de zinc, II, 222.
Minium, I, 391.
Moléculaires (poids), I, 18.
Moléculaires (types), I, 49; — historique des, I, 49; — type hydrogène, I, 51; — type acide chlorhydrique, I, 52; — type eau, I, 52; — type ammoniaque, I, 53; — types condensés, I, 53; — discussion de la théorie des types, I, 54.
Molécules, I, 1.
Monamides acides primaires des acides diatomiques et monobasiques, II, 351; — monamides acides secondaires et tertiaires, II, 354; — monamides neutres, II, 357; — éthers des amides acides, II, 357.
Monamides des acides diatomiques et bibasiques, II, 359.
Monamines dérivées des alcools monoatomiques, II, 191.
— dérivées des alcools diatomiques, II, 204.
Monochlorhydrate de térébenthène, II, 64.
Monohydrate de térébenthène, II, 65.
Monosulfure d'ammonium, I, 286.
— de potassium, I, 264.
Morphine, II, 459.
Murexide, II, 482.
Mycose, II, 166.

N

Naphtaline, II, 74.
Narcotine, II, 462.
Natri-éthyle, II, 224.
Nickel, I, 378; — caractère des sels de, I, 379.
Noir animal, I, 176.
— de fumée, I, 176.
Nomenclature, I, 72; — corps simples, composés binaires, I, 72; — composés ternaires, I, 76; — composés quaternaires, I, 78; — corps qui contiennent plus de quatre éléments, I, 80.
Notation chimique, I, 35.
Notions préliminaires, I, 1.

O

Optiques (propriétés), I, 11.
Optique, analyse, II, 549; — des combinaisons, II, 554.
Or, I, 336; — caractères des sels d', I, 341.
Organiques, action des réactifs sur les composés, II, 500; — analyse, II, 3; — séries, II, 31; — relations entre les propriétés physiques et la composition des substances, II, 518.
Oxalane, II, 482.
Oxalantine, II, 478.
Oxydes, généralités sur les, I, 399.
Oxyde d'aluminium, I, 344.
— d'antimoine intermédiaire, I, 227.
— de calcium, I, 294.
— de carbone, I, 177.
— d'éthyle, II, 107.
— de fer magnétique, I, 362.
— d'hydrogène, I, 121.
— de magnésium, I, 302.
— de plomb salin, I, 391.
Oxygène, I, 114.
Ozone, I, 119.

P

Parasaccharose, II, 169.
Pentasulfure d'antimoine, I, 227.
Perbromure de fer, I, 360.
Perbromure d'or, I, 339.
Perchlorates, I, 409.
Perchlorure de chrome, I, 367.
— d'étain, I, 183.
— de fer, I, 359.
— d'or, I, 338.
Periodure de fer, I, 360.
Peroxyde de chlore, I, 131.
Phénols, II, 368; — constitution des, II, 371; — actuellement connus, II, 378.
Phosphates, I, 406.
Phosphate de chaux, I, 295.
Phosphines, propriétés des, II, 213.
Phosphites, I, 406.
Phosphore, I, 203; — amorphe, I, 205; — théorie des acides du phosphore, I, 216.
Phosphures d'hydrogène, I, 208; — phosphure d'hydrogène solide, I, 209.
Pinite, II, 139.

Platine, I, 393; — réaction des sels de, I. 397.
Plomb, I, 380; — caractères des sels de, I, 391.
Plomb-éthyle, II, 229.
Plomb-méthyle, II, 229.
Poids, atomiques, I, 27; — moléculaires, I, 18.
Polyamines dérivées des alcools diatomiques, II, 208.
Polymérie, I, 95.
Polymorphisme, I, 92.
Potasse caustique, I, 256.
Potassiques (caractères des sels), I, 264.
Potassium, I, 253.
Propyl-diméthyl-carbinol, II, 113.
Propyl-diéthyl-carbinol, II, 113.
Propyl-phycite, II, 138.
Protobromure de fer, I, 356.
— de mercure, I, 331.
Protochlorure de chrome, I, 367.
— de cuivre, I, 319.
— d'étain, I, 183.
— de fer, I, 355.
— de mercure, I, 330.
Protoiodure de cacodyle, II, 219.
— de fer, I, 356.
— de mercure, I, 331.
— d'or, I, 339.
Protosulfure de cacodyle, II, 219.
— de cuivre, I, 316.
— de fer I, 357.
— de mercure, I, 327.
— d'or, I, 341.
Protoxyde d'antimoine, I, 225.
— d'argent, I, 283.
— d'azote, I, 195.
— de cacodyle, II, 219.
— de chrome, I, 368.
— de cuivre, I, 317.
— d'étain, I, 184.
— de fer, I, 356.
— de mercure, I, 328.
— d'or, I, 340.
— de plomb, I, 385.
— de potassium, I, 256.
— de zinc, I, 308.
Pseudo-alcools, II, 185.
Pseudo-amylamine, II, 205.
Pseudo-glycols, II, 188.
Purpurate d'ammonium, II, 482.
Pyrite magnétique, I, 363.

Q

Quercite, II, 139.
Quinine, II, 465.
Quinonique, Groupe, II, 450.

R

Radicaux, I, 39; — atomicité des, I, 40; — radicaux hydrocarbonés, II, 75; monoatomiques, II, 76; monovalents et triatomiques, II, 77; pentatomiques, II, 77; — d'atomicité paire, II, 77; — d'atomicité impaire, II, 75; — radicaux oxygénés, II, 234.
Réactifs, actions des, sur les composés organiques, II, 500.
Réfraction, indices de, II, 537.
Rubidium, I, 277.

S

Saccharimétrie, II, 177; — procédés chimiques, II, 177; optiques, II, 179.
Saccharose, II, 160.
Saponification des mannitanides et des dulcitanides, II, 142.
Sélénium, I, 156.
Sels, définition des, I, 59; — constitution des sels haloïdes, I, 60; — constitution des sels amphides, I, 62; — sels acides, I, 66; — sels neutres, I, 66; — sels basiques, I, 67; — sels doubles, I, 67; — anhydro-sels, I, 67; — action de l'électricité sur les sels, I, 71.
Sels aluminiques (caractères des), I, 348.
— ammoniacaux (caractères des), I, 290.
— d'argent (caractère des), I, 285.
— de barium (caractères des), I, 299.
— de chaux (caractères des), I, 297.
— de chrome (caractères des), I, 375.
— de cobalt (caractères des), I, 377.
— de cuivre (caractères des), I, 321.
— de fer au minimum, I, 355.
— — au maximum, I, 359; — caractères des sels de fer, I, 364.
— magnésiens (caractères des), I, 304.
— de manganèse (réaction des), I, 331.
— mercuriels (réactions des), I, 333

Sels de nickel (réactions des), I, 379.
— de platine (réaction des), I, 397.
— de plomb (caractère des), I, 391.
— potassiques (caractères des), I, 264.
— d'or (caractères des), I, 341.
— sodiques (caractères des), I, 277.
— de strontium (caractères des), I, 299.
— de zinc (réaction des), I, 310.
Série thionique, I, 153.
Séries organiques, II, 31.
Sesqui-carbonate de soude, I, 273.
Sesqui-oxyde de chrome, I, 368.
— de fer, I, 360.
— d'or, I, 339.
— d'uranium, I, 231.
Sesqui-sulfure d'or, I, 341.
Silicates, I, 410.
Silicate d'alumine, I, 347.
Silicium, I, 169.
Siliciures d'éthyle et de méthyle, II, 252.
Sodiques (caractères des sels), I, 277.
Sodium, I, 265.
Solubilité des solides, I, 80; des gaz, I, 87.
Soufre, I, 141; — états allotropiques du soufre, I, 142.
Sous-chlorhydrate de térébenthène, II, 64.
Sous-oxyde de cuivre, I, 321.
— de mercure, I, 332.
Sous-sulfure de cuivre, I, 320.
— de mercure, I, 332.
Stannures d'éthyle et de méthyle, II, 226.
Stibines, propriétés des, II, 214.
Stilbène, II, 74.
Strontium, I, 298; — caractères des sels de, I. 299.
Strychnine, II, 463.
Styrol, II, 73.
Sucre de canne, II, 160; — interverti, II, 163.
Sulfates, I, 408.
Sulfate double d'aluminium et de potassium, I, 346.
— d'ammonium, I, 288.
— de chaux, I, 297.
— de chrome, au maximum, I, 370.
— de cuivre, au maximum, I, 317
— ferreux, I, 358.
— de magnésium, I, 303.
— de mercure, au minimum, I. 333.
Sulfate de mercure, au maximum, I, 329.
— de plomb, I, 386.
— neutre de potasse, I, 263.
— double de potassium et d'aluminium, I, 346.
— neutre de sodium, I, 270.
— de zinc, I, 309.
Sulfhydrate d'ammonium, I, 286.
Sulfites, I, 408.
Sulfocacodylates, II, 219.
Sulfures (généralités sur les), I, 411; — d'antimoine, I, 227; — trisulfure, I, 227; — pentasulfure, I, 227.
Sulfure d'argent, I, 282.
— d'arsenic, I, 222.
— de carbone, I, 180.
— de chrome, I, 375.
— d'étain, I, 187.
— de mercure, I, 332.
— de phosphore, I, 217.
— de plomb, I, 384.
— de sélénium, I, 158.
— de silicium, I, 173.
— de zinc, I, 310.
Synthèse en chimie organique (histoire de la), II, 555.

T

Tannin, II, 333.
Tellure, I, 158.
Térébène, II, 64.
Terpilène, II, 598.
Terpine, II, 65.
— diacétique, II, 65.
Terpinole, II, 65.
Tétrastannéthyle, II, 227.
Théobromine, II, 494.
Thorium, I, 187.
Titane, I, 187.
Toluène, II, 69.
Tréhalose, II, 165.
Tribromacétyl-urée, II, 481.
Trichromate potassique, I, 374.
Tricyanamide, II, 451.
Triméthyl-carbinol, II, 112.
Tristannéthyle, II, 227.
Trisulfure d'antimoine, I, 227.
Types moléculaires, I, 49.
Tyrosine, II, 495.

U

Uramile, II, 482.
Uranium, I, 230; — caractères distinctifs des sels d'uranium, 236.
Urée, II, 436.
Urées composées, II, 445.
— qui renferment des radicaux d'alcool, II, 443.
— à radicaux d'acides, II, 447.
— sulfurées et phosphorées, II, 447.
— condensées, II, 448.
Uriques composés, constitution des, II, 484.

V

Vératrine, II, 472.
Violantine, II, 476.
Volume atomique, II, 535.

X

Xanthine, II, 491.

Z

Zinc, I, 305; — réaction des sels de, I, 310.
Zinc-amyle, II, 222.
Zinc-éthyle, II, 222.
Zinc-méthyle, II. 222.
Zirconium, I, 187.

ERRATA

—

TOME I.

Page 30, ligne 5 du tableau, au lieu de :

	hypoazotide. . . .	46	44	32,
lisez :	hypoazotide. . . .	46	14	32.

Page 34, ligne 19, au lieu de :

	Zirconium Zr. . .	89,6	33,6,
lisez :	—	79,6	33,6.

TOME II.

Page 123, ligne 29, au lieu de : acide des acides polyatomiques sur les glycols. *lisez :* action des acides polyatomiques sur les glycols.

Page 138, ligne 6, au lieu de : proryl-phycite, *lisez :* propyl-phycite.

Page 170, ligne 1, au lieu de : anhydres, *lisez :* anhydrides.

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

P